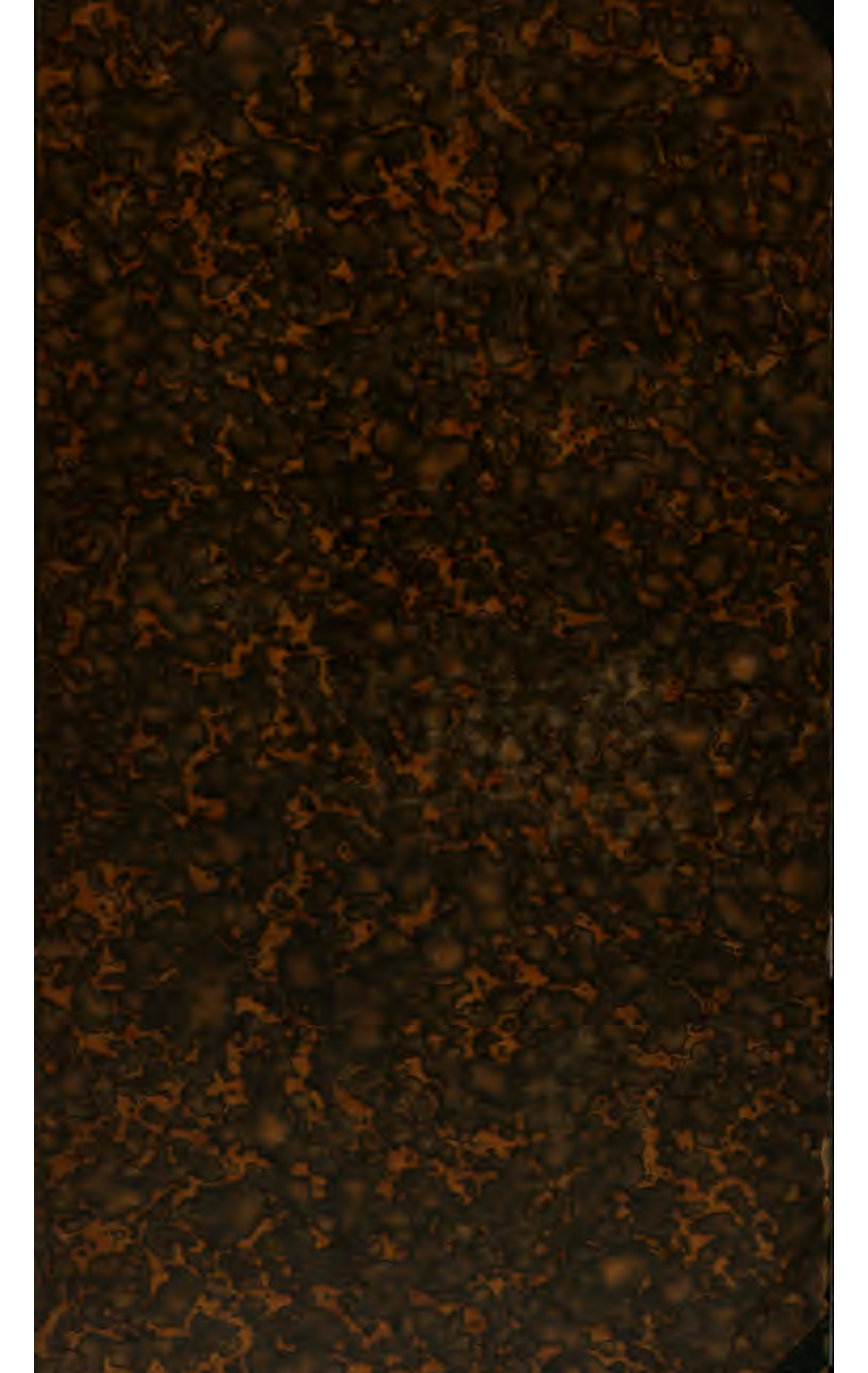
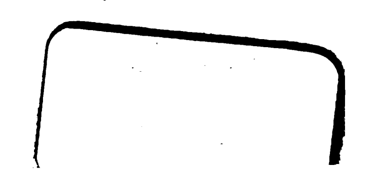
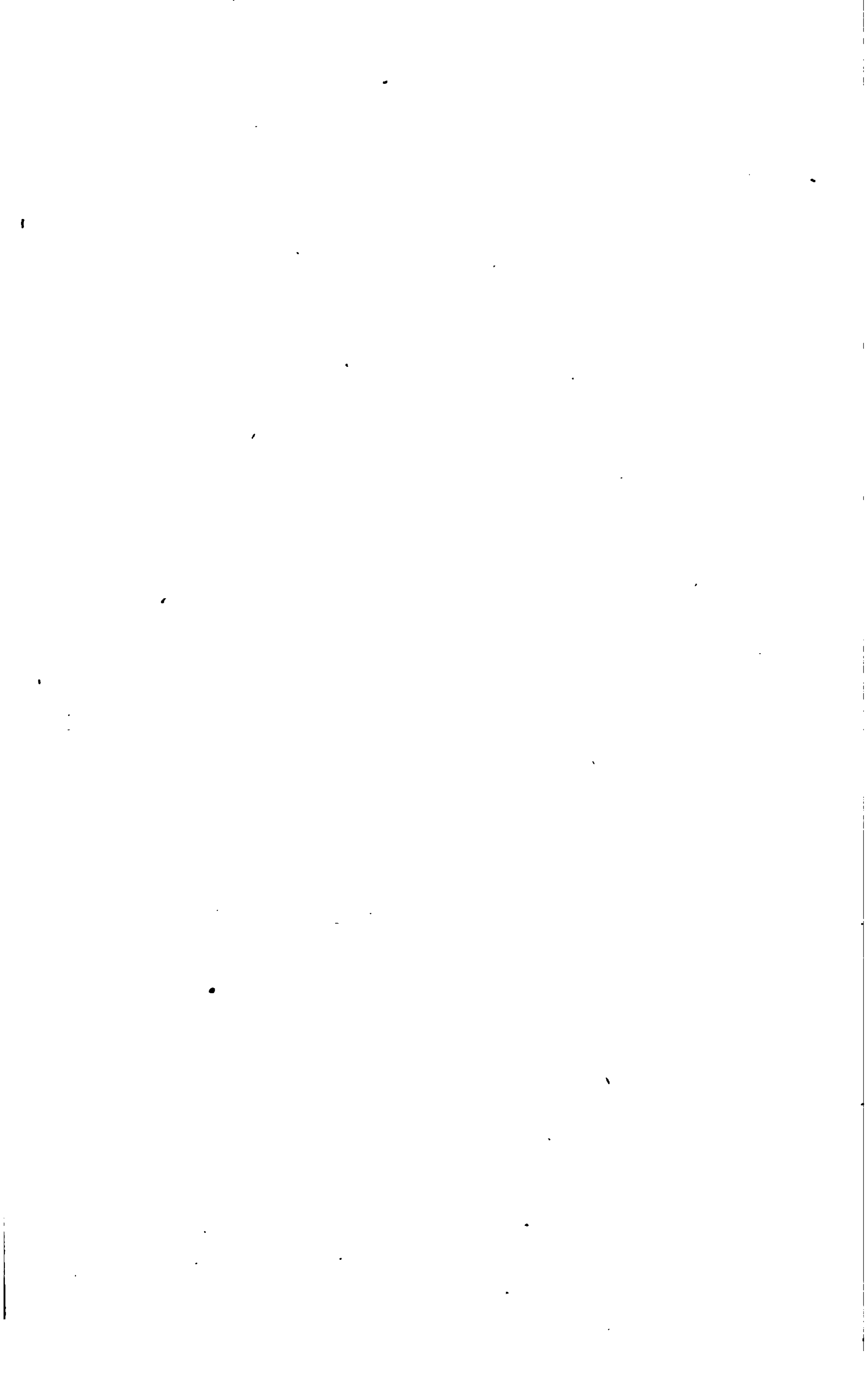








Handbuch

der

technischen Chemie.

Nach A. Payen's Chimie industrielle

frei bearbeitet von

F. Stohmann und **Carl Engler,**
Professor in Leipzig. Professor in Halle.

I. Band.

Anorganische Chemie

von

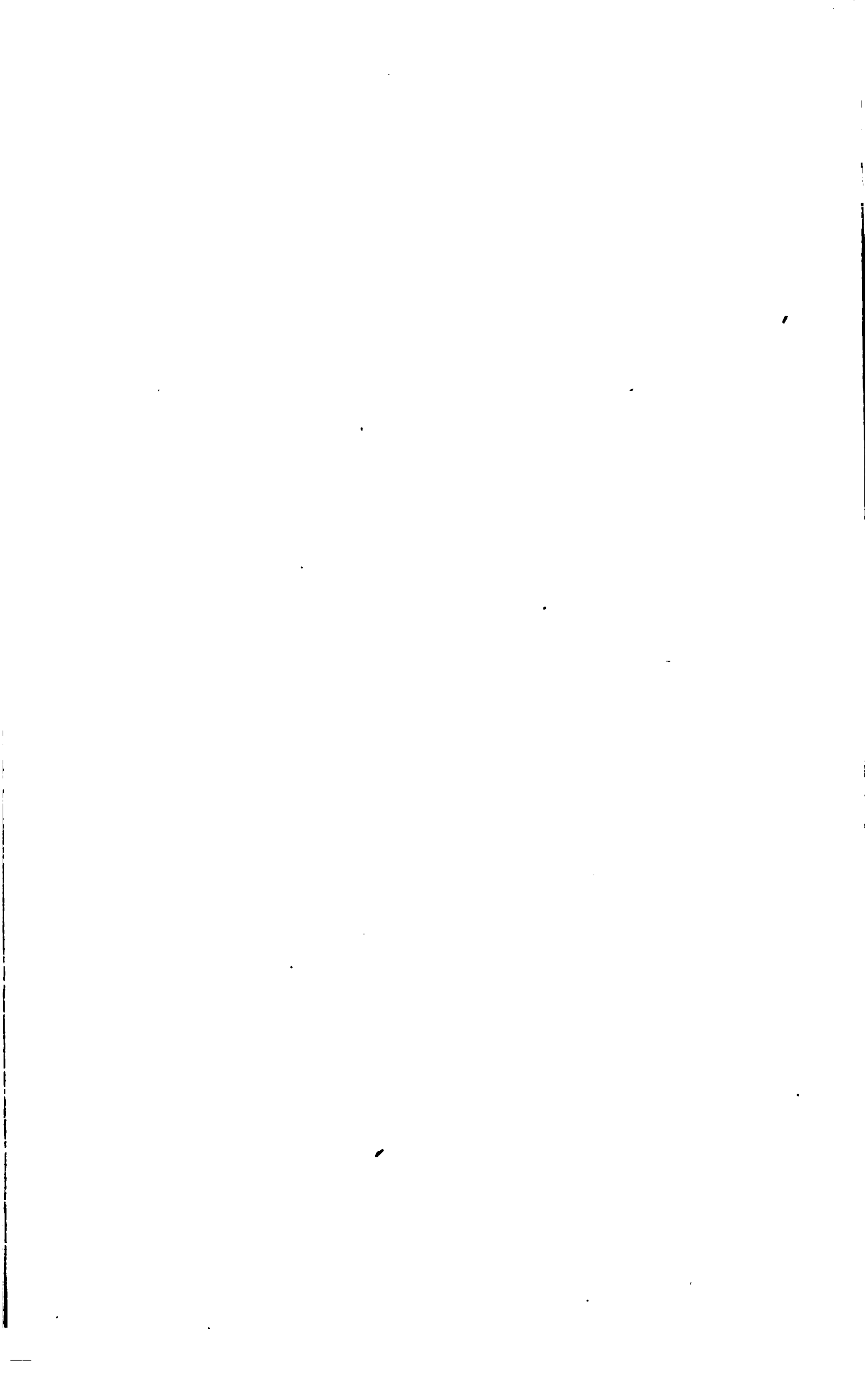
Carl Engler.

Mit 193 Holzschnitten und 17 Kupfertafeln.

STUTTGART.
E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung (E. Koch).
1872.

Druck von Fr. Schweizerbart in Stuttgart.

Inhalt.



Anorganische Chemie.

Allgemeine Betrachtungen.

1. Aufgabe der Chemie, insbesondere der technischen Chemie.

Die Chemie ist die Lehre von der Zusammensetzung der Körper, sie lehrt, wie die Körper zusammengesetzt sind und wie sie zusammengesetzt werden*. Sie hat zur Aufgabe die Erforschung der Erscheinungen, welche bei der Einwirkung der in der Natur sich findenden Stoffe auf einander eintreten.

Man unterscheidet zwischen theoretischer und angewandter Chemie. Die theoretische Chemie hat zur Aufgabe die Erforschung der Gesetze und Gesetzmässigkeiten, nach welchen die verschiedenen Stoffe auf einander einwirken, nach welchen sie sich bilden und sich wiederum zersetzen.

Die angewandte Chemie hat zur Aufgabe die Verwerthung der Resultate der theoretischen Chemie für Erklärung der chemischen Prozesse und für Zwecke des praktischen Lebens.

Sehr viele Erscheinungen der Land- und Forstwirthschaft, der Ernährung der Menschen und Thiere, viele Gewerbe und Fabrikationszweige beruhen auf Gesetzen oder doch wenigstens Gesetzmässigkeiten der Chemie und man unterscheidet hiernach verschiedene Zweige der angewandten Chemie.

Unter technischer Chemie verstehen wir den Theil der angewandten Chemie, welcher sich mit der Verwerthung der Gesetze und Gesetzmässigkeiten der reinen Chemie für Vervollkommnung der Gewerbe und der Technik überhaupt befasst.

---

* Definition von H. Kopp.

2. Natur der Körper.

Die meisten Körper, die sich auf der Erde finden, lassen sich durch bestimmte Einflüsse, durch Licht, Wärme, Electricität etc. in mehrere andere Körper zerlegen, die in ihren Eigenschaften sich von dem zerlegten Körper wesentlich unterscheiden. Bei dieser Zerlegung der zusammengesetzten Körper kommen wir schliesslich auf Körper, die wir mit den Hülfsmitteln der Chemie, die uns zu Gebote stehen, nicht weiter zerlegen können und diese nennen wir Elemente oder Grundstoffe.

Viele Elemente finden sich in der Natur schon als solche, so z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff, die edeln Metalle etc. Dieselben Elemente finden sich in der Natur meist auch noch in Verbindung mit anderen als zusammengesetzte Stoffe, so der Stickstoff in Form von salpetersauren und Ammoniak-Salzen, der Sauerstoff im Wasser, den meisten mineralischen, vegetabilischen und animalischen Stoffen, der Schwefel in den schwefelsauren Salzen etc.

Sind nun die Elemente auch durch Hülfsmittel, welche uns die Chemie an die Hand giebt, nicht mehr theilbar, so können wir uns doch denken, dass ein solches Element, z. B. ein Stück Schwefel, auf mechanischem Wege noch zertheilt werden kann. Denken wir uns diese Zertheilung bis ins Unendliche fortgesetzt, so gelangen wir schliesslich zu kleinsten Theilchen, die mechanisch und auch chemisch nicht mehr getheilt werden können. Diese kleinsten Theilchen nennt man Atome. Durch Vereinigung zweier oder mehrerer Atome ein und desselben oder mehrerer Elemente entsteht ein Molekül. So vereinigt sich 1 Atom Eisen mit 1 Atom Schwefel zu 1 Molekül Schwefeleisen, 1 Atom Schwefel mit 2 Atomen Sauerstoff zu 1 Molekül schwefliger Säure, 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Wasserstoff zu 1 Molekül Wasserstoff.

Wir nehmen an, dass ein Atom für sich in freiem d. h. nicht chemisch gebundenem Zustand nicht existiren kann, dass ein Atom vielmehr nur die kleinste Menge eines Elementes ist, die in chemische Wirksamkeit treten kann. Moleküle sind dagegen die kleinsten Mengen der Materie, die im freiem Zustande existiren können und enthalten immer zum mindesten 2 Atome.

3. Aggregatzustand.

Die einfachen sowie die zusammengesetzten Körper kommen in 3 Zuständen vor: fest, flüssig oder gasförmig. Es giebt viele Körper, welche wir in allen drei Aggregatformen kennen. So können wir z. B. den bei gewöhnlicher Temperatur festen Schwefel durch Erhitzen

schmelzen, das ist in flüssige Form überführen und durch noch weiteres Erhitzen wird er gasförmig. Dasselbe gilt für das Wasser, welches wir aus seiner festen Form dem Eis, durch Erwärmen in flüssige Form, in Wasser, durch weiteres Erwärmen in Gas- resp. Dampfform überführen können. Andere Stoffe kennen wir nur in zwei Aggregatzuständen, so z. B. den Alkohol nur flüssig und gasförmig, das Platin nur fest und flüssig etc. Noch andere Stoffe giebt es, die wir nur in einer Aggregatform kennen, dahin gehört die Kohle, die Kreide u. a.

Ein jeder feste Körper, dessen Aggregatform überhaupt veränderlich ist, muss zur Ueberführung in flüssige Form auf eine ihm eigenthümliche Temperatur erhitzt werden, wir nennen diese Temperatur seinen Schmelzpunkt. Ebenso muss eine jede Flüssigkeit, um unter gewöhnlichem Luftdruck in Gasform überzugehen, auf eine bestimmte, ihr eigenthümliche Temperatur erhitzt werden und diese Temperatur nennen wir den Siedepunkt der Flüssigkeit.

Auf die Aggregatform der Körper ist ausser der Wärme von Einfluss der Druck, der auf denselben lastet. Stellen wir z. B. ein Gefäss mit Wasser unter eine Luftpumpe und beseitigen den Druck der Luft auf die Oberfläche des Wassers dadurch, dass wir die Luft auspumpen, so geht das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gasform über. Es folgt hieraus, dass eine Flüssigkeit um so niedriger siedet, je geringer der Druck ist, der auf der Flüssigkeit lastet. Umgekehrt können wir einen gasförmigen Körper durch Druck in flüssige Form überführen. Mit wenigen Ausnahmen, wie z. B. der Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, lassen sich sämmtliche Gase durch Druck in flüssige oder feste Form überführen.

4. Physicalische Eigenschaften.

Die physicalischen Eigenschaften der Körper sind für den Chemiker von hohem Interesse, denn sie geben demselben wichtige Anhaltspunkte für die Unterscheidung und Erkennung der verschiedenen Stoffe.

Die wichtigsten derselben sind die folgenden: die Aggregatform und namentlich die Temperaturen, bei welchen die Körper vom festen in den flüssigen und vom flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehen, d. i. Schmelzpunkt und Siedepunkt; ferner der Glanz, die Farbe, der Bruch (krystallinisch, stengelig, muschelig, körnig etc.) der Grad der Härte, der mehr oder weniger leicht bewegliche Zustand einer Flüssigkeit, der Grad der Löslichkeit in Wasser und anderen Flüssigkeiten, Geruch, Geschmack, die Art

und Weise, wie er sich mit den Fingern anfühlt (fettig, rauh etc.) die Krystallform und das specifische Gewicht.

5. Specifisches Gewicht.

Gleiche Volumen verschiedener Körper sind verschieden schwer, ein Liter Quecksilber z. B. ist schwerer als ein Liter Wasser, eine Hand voll Schrot schwerer als eine Hand voll Getreidekörner. Indem wir nun die Gewichte gleicher Volumen verschiedener Körper bestimmen, erhalten wir ihre specifischen Gewichte. Als Einheit für Flüssigkeiten und feste Körper nimmt man allgemein das Gewicht eines Volumens Wasser, als Einheit für die gasförmigen das Gewicht eines Volumens Luft.

Vergleichen wir z. B. das Gewicht eines Liters Wasser mit dem Gewicht eines Liters Quecksilber, so finden wir, dass der Liter Quecksilber ungefähr 13½ mal so schwer ist als der Liter Wasser und wir sagen desshalb, das specifische Gewicht des Quecksilbers ist 13½.

Von dem specifischen Gewichte machen wir in der Technik umfangreichen Gebrauch. Wir können aus dem specifischen Gewicht einer Flüssigkeit, welche feste Stoffe, andere Flüssigkeiten oder Gase gelöst enthält, einen Schluss auf die Menge, in welcher diese Stoffe in der Flüssigkeit enthalten sind, ziehen. Wasser, welches einen festen Körper gelöst enthält, wird proportional der Menge dieses Körpers specifisch schwerer; wenn es eine Flüssigkeit enthält, je nachdem specifisch leichter oder schwerer. Es wird leichter, wenn die Flüssigkeit, die das Wasser enthält, leichter ist, wie z. B. ein Gemisch von Alkohol und Wasser, schwerer, wenn die mit dem Wasser gemischte Flüssigkeit schwerer ist, wie z. B. Schwefelsäure und Wasser. Ebenso wird durch Absorption von Gasen das specifische Gewicht des Wassers entweder geringer, wie z. B. Ammoniakwasser, oder grösser, wie z. B. wässrige Salzsäure.

Wir haben einen sehr bequemen Apparat, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen: das Aräometer.

Dasselbe besteht aus einer oben geschlossenen Glasröhre, an welche unten ein weiteres Glasgefäss angeschmolzen ist. Damit diese Glasröhre in einer Flüssigkeit senkrecht schwimmt, befindet sich unten im Glasgefäss ein Tropfen Quecksilber. Man bezeichnet den Punkt, bis zu welchem das Glasrohr beim Eintauchen in reines Wasser einsinkt mit 1 (das specifische Gewicht des Wassers wird ja = 1 gesetzt). Hierauf bringt man es in ein Gemenge von Weingeist und Wasser, dessen specifisches Gewicht schon auf andere Weise genau ermittelt sein muss. War sein specifisches Gewicht 0,8, so trägt man auch dies auf die Glasröhre

auf, theilt den Zwischenraum zwischen 1 und 0,8 in kleine Theile und trägt dieselben nach oben und nach unten weiter. Durch Einsenken eines solchen Aräometers in eine Flüssigkeit kann man ihr specifisches Gewicht direct ablesen. Ein solches Aräometer ist, da die Flüssigkeiten ihr specifisches Gewicht mit der Temperatur ändern, immer nur für eine ganz bestimmte Temperatur brauchbar.

Man hat Aräometer, welche direct den Gehalt an einer bestimmten Substanz angeben, so das Alkoholometer für den Alkoholgehalt, das Sacharimeter für den Zuckergehalt einer Flüssigkeit etc.

6. Specifische Wärme.

Unter specifischer Wärme versteht man die Wärmemenge, welche ein Körper, eine bestimmte Masse desselben als Einheit gesetzt, braucht, damit seine Temperatur um 1° C. steigt. Als Einheit nimmt man die Wärmemenge, welche ein Kilogramm (seltener 1 Gramm) Wasser braucht, um seine Temperatur von 0° auf 1° C. zu erhöhen und diese Wärmemenge nennt man Wärmeeinheit.

Die specifische Wärme ist auch für die Technik von praktischer Bedeutung. Wenn es sich darum handelt, die Wärmemenge zu berechnen, welche ein bestimmtes Gewicht einer beliebigen Flüssigkeit zu ihrer Erhitzung auf eine bestimmte Temperatur braucht, so können wir die Berechnung nur ausführen, wenn wir die specifische Wärme der betreffenden Flüssigkeit kennen. Je grösser die specifische Wärme, desto mehr Wärme müssen wir zuführen, je geringer die specifische Wärme, desto weniger Wärme brauchen wir zur Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit auf einen bestimmten Grad.

7. Cohäsion.

Die Anziehungskraft, durch welche die Moleküle eines Körpers zu einem Ganzen zusammengehalten werden und welche zwischen den einzelnen Molekülen wirksam ist, nennen wir Cohäsion. Dieselbe ist in den verschiedenen Körpern verschieden stark, am stärksten in den festen Körpern, schwächer in den Flüssigkeiten und gleich 0 ist sie in den gasförmigen Stoffen.

Die Cohäsion der verschiedenen festen Stoffe ist ebenfalls sehr verschieden, was sich an der mehr oder weniger grossen Widerstandsfähigkeit gegen Zerreissen, Zerschlagen, gegen Zerkleinern überhaupt zeigt. Man kann die Cohäsion eines festen Körpers zum Theil aufheben dadurch, dass man ihn durch Schmelzen oder Lösen in flüssige Form, ganz aufheben dadurch, dass man ihn in Gasform überführt.

Krystallisation. Sehr viele Körper zeigen, wenn sie aus dem Gaszustand oder dem flüssigen Zustand, sei es durch Abkühlung einer

geschmolzenen Masse, sei es durch Verdunsten des Lösungsmittels in feste Form übergehen, die eigenthümliche Erscheinung des Krystallisirens d. h. regelmässige, den Gesetzen der Symmetrie entsprechende Gestalten anzunehmen. Diese Erscheinung nennen wir Krystallisation.

Sehr viele Körper ferner, binden, wenn sie aus Wasser auskrystallisiren, eine bestimmte Menge Wasser, welches Wasser man Krystallisationswasser oder Krystallwasser nennt. Dasselbe bedingt fast immer die Krystallform des betreffenden Körpers, was sich daran zeigt, dass derselbe seine Krystallform verliert, wenn man ihm das Krystallwasser entzieht.

Sublimat nennt man eine Krystallisation, die gebildet ist durch condensirte Dämpfe oder Gase.

Ein sogenannter Niederschlag bildet sich, wenn ein fester Körper in einer Flüssigkeit plötzlich in grosser Menge gebildet wird, wie z. B. wenn man zu einem in Wasser gelösten Barytsalz Schwefelsäure bringt, zu einem Silberoxydsalz Salzsäure etc.

8. Affinität.

Affinität oder chemische Anziehungskraft ist die Kraft, durch welche die Atome innerhalb der Moleküle zusammengehalten werden. Es ist die Affinität, welche in dem Molekül Schwefeleisen das Atom Schwefel mit dem Atom Eisen verbindet, während die verschiedenen Moleküle, welche ein Stück Schwefeleisen bilden, durch die Cohäsion zusammengehalten werden.

Die Affinitätskraft zwischen den Atomen der verschiedenen Stoffe ist sehr verschieden. Sie hängt ab von der chemischen Natur des Stoffes. Ausserdem ist sie aber noch von vielen Umständen abhängig. Wärme z. B. begünstigt im Allgemeinen die Affinität, nur mit Hülfe von Wärme können wir Schwefel und Eisen mit einander vereinigen. Unter Umständen hebt sie aber auch die Affinität auf. So zerfällt Quecksilberoxyd beim starken Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff, kohlensaurer Kalk in Kohlensäure und Kalk. Ebenso wie die Wärme wirkt auch das Licht oft begünstigend, oft aufhebend auf die Affinitätskraft. Das Sonnenlicht bewirkt die Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor unter Explosion, dasselbe Sonnenlicht spaltet das Goldoxyd in Gold und Sauerstoff *.

---

* Wenn die Electricität zur Entstehung von Verbindungen Veranlassung giebt, so ist die Wirkung dabei mit Wahrscheinlichkeit eine indirecte, indem, wenn wir durch Hindurchschlagenlassen eines Funkens durch ein Gemisch z. B. von Wasserstoff und Sauerstoff die beiden Gase miteinander verbinden, die Wirkung des Funkens auf der ihn begleitenden Wärme beruhen wird.

Die Electricität wirkt zersetzend auf Verbindungen ein. So z. B. wenn man die Pole einer starken galvanischen Batterie in Wasser bringt, wird dasselbe in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Diese letztere Zersetzung, die Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers durch den galvanischen Strom, nennt man Electrolyse. Auch der Druck ist auf die Affinität von Einwirkung, insofern gewisse Prozesse unter starkem Druck nicht verlaufen, die bei geringem Druck vor sich gehen und umgekehrt.

9. Constitution der Moleküle.

Atomgewicht. Wenn zwei Elemente miteinander in chemische Verbindung treten, so geschieht dies immer nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen und es können sich nicht, wie man früher allgemein glaubte, beliebige Mengen des einen Elementes mit beliebigen Mengen eines anderen verbinden. Es folgt hieraus, dass für jedes Element eine kleinste Gewichtsmenge existiren muss, mit welcher dasselbe in chemische Wirksamkeit tritt und diese kleinste Gewichtsmenge nennen wir Atomgewicht.

Die kleinste Gewichtsmenge mit welcher sich ein Element A mit einem Element B verbindet, ist auch die kleinste Gewichtsmenge, in welcher sich das Element A mit einem dritten Element C verbindet. So verbindet sich z. B. Wasserstoff mit Chlor in dem Gewichtsverhältniss von 1 Wasserstoff mit 35,5 Chlor, ebenso aber auch 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 80 Gewichtstheilen Brom. Ferner ist die kleinste Gewichtsmenge, mit welcher sich das Element B mit dem Element A verbindet, zugleich auch diejenige kleinste Gewichtsmenge, nach welcher sich B mit einem dritten Element C, überhaupt mit allen übrigen Elementen verbindet. Es verbindet sich z. B. das Chlor mit dem Wasserstoff in dem Verhältniss von 35,5 Gewichtstheilen Chlor zu 1 Gewichtstheil Wasserstoff. In derselben Gewichtsmenge vereinigt sich aber das Chlor auch mit einem dritten Element z. B. dem Kalium.

Die meisten Elemente vereinigen sich nicht bloss in einem, sondern in mehreren Verhältnissen mit einander. Das Atomgewicht A eines Elementes kann sich einmal mit dem Atomgewicht B eines anderen Elementes vereinigen, es kann sich aber auch das Atomgewicht A eines Elementes ein-, zwei-, dreimal etc. mit dem Atomgewicht B des anderen Elementes vereinigen. Diese Vereinigung nach Atomgewichten geht immer vor sich in den einfachen Verhältnissen von 1 : 2 : 3 : 4 .... oder seltener nach den Verhältnissen 2 : 3 : 5 .... d. h. es kann sich z. B. das Atomgewicht A mit dem Atomgewicht B eines Elementes nur verbinden in den Verhältnissen:

von 1 × B zu 1 × A, 2 × A, 3 × A . . . . oder
von 2 × B zu 3 × A, 5 × A . . . .

Wir bedienen uns zur Bezeichnung der Elemente und ihrer Atomgewichte der Bequemlichkeit wegen bestimmter Zeichen, meist der Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen. Die Anzahl der Atomgewichte eines Elementes, die mit einem andern Element in Verbindung getreten sind, wird ausgedrückt durch eine kleine Zahl rechts oben an dem Zeichen dieses Elementes. H ist z. B. das Zeichen für das Atomgewicht Wasserstoff, dann bedeutet H^2 zweimal das Atomgewicht H^3, H^4 . . . . dreimal, viermal das Atomgewicht Wasserstoff. O ist das Zeichen für Sauerstoff, S für Schwefel, es bedeutet SO^3 einmal das Atomgewicht von Schwefel in Verbindung mit dreimal dem Atomgewicht Sauerstoff, denn die Zahl gilt immer nur für das zunächst links von ihr stehende Zeichen. Soll eine Zahl für mehrere Elementzeichen gelten, so muss sie links vor denselben oder rechts über einer Klammer, welche die betreffenden Zeichen umschliesst, stehen. Es bedeutet z. B.

$$2SO^3 = (SO^3)^2 = 2S + 2O^3 = S^2 + O^6.$$

Aus dem weiter oben Gesagten folgt, dass wenn man die Atomgewichte auf das Atomgewicht eines Elementes als Einheit bezieht, man ganz constante Zahlen erhält, die wir gewöhnlich Atomgewichte nennen. Früher bezog man die Atomgewichte auf Sauerstoff = 100 gesetzt, jetzt fast ausnahmslos auf Wasserstoff = 1, weil der Wasserstoff von allen bekannten Elementen das kleinste Atomgewicht hat.

Aus Gründen, die sich aus dem Molekularvolumen und der specifischen Wärme ergeben, sind neuerdings die Atomgewichte einer Reihe von Elementen verdoppelt worden. Man deutet diese Verdopplung durch einen Strich, den man durch das Zeichen des betreffenden Elementes macht, an. In Nebenstehendem ist eine Zusammenstellung der alten und neuen Atomgewichte gegeben.

Eine ähnliche Gesetzmässigkeit wie bei der Vereinigung der Elemente nach Gewichten hat GAY-LUSSAC bei der Vereinigung der Gase in Bezug auf ihr Volumen erkannt. Er hat gefunden, dass wenn zwei Gase mit einander in Verbindung treten, sich immer 1 Volumen des ersten Gases mit 1 Volumen oder mit 2, 3, 4 . . . Volumen des zweiten Gases vereinigt. So z. B. verbindet sich 1 Volumen Stickstoff mit 1 Volumen Sauerstoff zu Stickoxyd, mit 2 Volumen Sauerstoff zu Untersalpetersäure. Auch hier geht die Vereinigung oft in dem Verhältniss von 2 : 3 : 5 . . . . vor sich. So entsteht die salpetrige Säure durch Vereinigung von 2 Volumen Stickstoff mit 3

Tabelle der alten und neuen Atomgewichte*.

	Altes Zeichen	Altes Atomgewicht	Neues Zeichen	Neues Atomgewicht		Altes Zeichen	Altes Atomgewicht	Neues Zeichen	Neues Atomgewicht
Wasserstoff	H	1	H	1	Erbium . .	E	56,3	E	112,6
Chlor . . .	Cl	35,5	Cl	35,5	Cerium . .	Ce	46	Ce	92
Brom . . .	Br	80	Br	80	Lanthan .	La	46	La	92
Jod	J	127	J	127	Didym . .	D	48	D	96
Fluor . . .	Fl	19	Fl	19	Mangan . .	Mn	27,5	Mn	55
Sauerstoff.	O	8	O	16	Eisen . . .	Fe	28	Fe	56
Schwefel .	S	16	S	32	Kobalt . .	Co	29,5	Co	59
Selen . . .	Se	39,5	Se	79	Nickel . .	Ni	29,5	Ni	59
Tellur . .	Te	64	Te	128	Uran . . .	U	60	U	120
Stickstoff .	N	14	N	14	Chrom . .	Cr	26,2	Cr	52,4
Phosphor .	P	31	P	31	Zink . . .	Zn	32,5	Zn	65
Arsen . . .	As	75	As	75	Cadmium .	Cd	56	Cd	112
Antimon .	Sb	122	Sb	122	Indium . .	Jn	35,9	Jn	35,9
Wismuth .	Bi	208	Bi	208	Kupfer . .	Cu	31,7	Cu	63,4
Bor	B	11	B	11	Blei . . .	Pb	103,5	Pb	207
Silicium .	Si	14	Si	28	Zinn . . .	Sn	59	Sn	118
Kohlenstoff	C	6	C	12	Titan . . .	Ti	25	Ti	50
Kalium . .	K	39,2	K	39,2	Tantal . .	Ta	182	Ta	182
Natrium .	Na	23	Na	23	Niobium .	Nb	91	Nb	91
Rubidium .	Rb	85,5	Rb	85,5	Wolfram .	Wo	92	Wo	184
Cäsium . .	Cs	133	Cs	133	Vanadium.	V	51,4	V	51,4
Lithium . .	Li	7	Li	7	Molybdän .	Mo	46	Mo	92
Thallium .	Tl	204	Tl	204	Quecksilber	Hg	100	Hg	200
Baryum . .	Ba	68,5	Ba	137	Silber . .	Ag	108	Ag	108
Strontium .	Sr	43,75	Sr	87,5	Gold . . .	Au	197	Au	197
Calcium . .	Ca	20	Ca	40	Platin . .	Pt	99	Pt	198
Magnesium	Mg	12	Mg	24	Palladium	Pd	53	Pd	106
Beryllium .	Be	7	Be	14	Iridium . .	Ir	98,6	Jr	197,2
Aluminium	Al	13,75	Al	27,5	Ruthenium	Ru	52	Ru	104
Zirkonium	Zr	45	Zr	90	Rhodium .	R	52	R	104
Thorium .	Th	57,75	Th	115,5	Osmium . .	Os	100	Os	200
Yttrium .	Y	30,85	Y	61,7					

* Diese Tabelle ist in den meisten Lehrbüchern enthalten unter dem Titel: »Tabelle der Aequivalentgewichte der Elemente,« was auf der sehr verbreiteten Verwechslung der Atomgewichte und Aequivalentgewichte beruht.

Volumen Sauerstoff, die Salpetersäure durch Vereinigung von 2 Volumen Stickstoff mit 5 Volumen Sauerstoff.

Das Volumen, welches bei Vereinigung der Gase miteinander entsteht, ist nicht immer gleich der Summe der Volumina, die zusammengetreten sind, sondern ist immer ein ganz constantes: die Moleküle, — worunter man, wie weiter oben auseinandergesetzt wurde, den kleinsten Theil eines Körpers versteht, der in freiem Zustande existiren kann — nehmen in Gasform alle denselben Raum ein.

Wenn sich z. B. ein Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Chlor vereinigt, so entstehen 2 Volumina der Verbindung HCl, wenn sich aber 3 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Stickstoff verbinden, so entstehen nicht 1 + 3 = 4 Volumen, sondern nur 2 Volumen der Verbindung NH^3. Oder wenn sich 1 Volumen Sauerstoff mit 2 Volumen Wasserstoff verbinden, entstehen nicht 3, sondern nur 2 Volumen der Verbindung des Wassers in Gasgestalt. Es findet, wenn die Summe der Gasvolumen mehr als 2 Volumen (1 Atom Wasserstoff = 1 Volumen, 2 Atome Wasserstoff = 1 Molekül: 2 Volumen) der Einheit beträgt, eine Verdichtung auf 2 Volumen statt. Dieses Volumen nennt man das Molekularvolumen. Ausnahmen, die sich in Bezug darauf zeigen, können hier um so weniger Platz finden, als bis jetzt noch nicht gesagt werden kann, dass sie der oben angeführten Gesetzmässigkeit widersprechen.

Das Molekulargewicht ist gleich der Summe der Atomgewichte, die in dem Molekül enthalten sind. Ein Molekül Chlornatrium (Kochsalz) besteht aus einem Atom Chlor und einem Atom Natrium, das Molekulargewicht des Kochsalzes ist desshalb gleich dem Atomgewicht des Chlor's (35,5) + dem Atomgewicht des Natriums (23), also 58,5; das Molekulargewicht der Chlorwasserstoffsäure ist gleich dem Atomgewicht des Chlor's (35,5) + dem Atomgewicht des Wasserstoffs (1), also 36,5; das Molekulargewicht des Ammoniaks NH^3 ist gleich dem Atomgewicht des Stickstoffs (14) + 3mal dem Atomgewicht des des Wasserstoffs (3 × 1), also 17.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass wenn wir die Zusammensetzung einer Verbindung kennen, es leicht ist, den Gehalt an einem seiner Bestandtheile zu berechnen.

Wollen wir z. B. wissen, wie viel Chlor 20 Pfund Kochsalz zu liefern im Stande sind, so wissen wir zunächst, dass in dem Molekül Kochsalz oder Chlornatrium (23 + 35,5 = 58,5) 1 Atom Chlor (35,5) neben 1 Atom Natrium (23) enthalten ist und wir erhalten demnach die Menge Chlor, die in 20 Pfund Kochsalz enthalten ist, nach der Proportion

$$58{,}5 : 35{,}5 = 20 : x = 12{,}1$$

Sie liefern also 12,1 Pfund Chlor.

Wollen wir berechnen, wieviel Sauerstoff 3 Pfund chlorsaures Kali ($KClO^6 = KClO^3$) liefern, so setzen wir an: das Molekulargewicht des chlorsauren Kali's (122,7) verhält sich zu der Summe der im chlorsauren Kali enthaltenen Atomgewichte Sauerstoff (48), wie 3 : x und finden nach dieser Proportion:

$$122{,}7 : 48 = 3 : x = 1{,}2$$

dass in den 3 Pfund chlorsauren Kali's 1,2 Pfund Sauerstoff enthalten sind.

Valenz, Werthigkeit, Atomigkeit, Affinitätsgrösse. Nach denselben Gewichtsmengen, in welchen sich die Körper mit einander verbinden, können sie einander auch in schon vorhandenen Verbindungen vertreten. Es kann z. B. in dem ölbildenden Gas C^2H^4, an Stelle von 1 Atom Wasserstoff, ein Atom Chlor treten und wir erhalten dann die Verbindung C^2H^3Cl.

Auch zeigt sich etwas Aehnliches, was bei der Verbindung der Atome das Gesetz der multipeln Proportionen ist, es zeigt sich, dass oft 1, 2, 3 . . . . Atome des einen Elementes, an Stelle von einem Atom eines andern Elementes treten und umgekehrt, dass oft 1 Atom des einen Elementes an Stelle von 1, 2, 3 . . . . Atomen eines anderen Elementes tritt. In Bezug hierauf verhalten sich aber nicht alle Elemente gleich. Es giebt Atome, welche sich nur in einem Verhältniss vertreten können. So kann z. B. 1 Atom Wasserstoff nur an Stelle von 1 Atom Chlor, und 1 Atom Chlor nur an Stelle von 1 Atom Wasserstoff treten, wir nennen diese Elemente einwerthig, oder einatomig, oder monaffin. Es gibt aber auch Atome, von welchen eines zwei der ersteren vertreten kann und diese nennen wir zweiwerthig, zweiatomig, diaffin; ferner giebt es Atome, welche 3 einatomige ersetzen können und diese nennen wir dreiwerthig, dreiatomig oder triaffin etc.. Diese Werthigkeit der Atome wird durch Striche über deren Zeichen ausgedrückt, wie z. B.

$\overset{\prime}{H}$ = einwerthiger Wasserstoff,

$\overset{\prime\prime}{O}$ = zweiwerthiger Sauerstoff,

$\overset{\prime\prime\prime}{B}$ = dreiwerthiges Bor,

$\overset{\prime\prime\prime\prime}{C}$ = vierwerthiger Kohlenstoff u. s. w.

Wir nennen dies die Valenz, Werthigkeit, Atomigkeit oder Affinitätsgrösse der Elemente.

So wie jedem Element eine bestimmte Affinitätsgrösse zukommt, giebt es auch Complexe von Atomen, welche ebenso wie die Elemente

eine ganz bestimmte Affinitätsgrösse haben, es sind die Complexe, welche ähnlich wie die Elemente in vielen Verbindungen ein- und austreten, ohne dass ihre Atome sich von einander trennen, die also besonders fest aneinander gebunden sind und welche wir *Radicale* nennen. So ist das Radical Aethyl = C^2H^5 einwerthig, der Complex SO^2 zweiwerthig ($\overset{''}{S}O^2$), der Complex PO dreiwerthig ($\overset{'''}{P}O$) etc.

Die *chemische Formel* soll ein Ausdruck sein für die Natur und die Zahl der verschiedenen Atome, die im Molekül enthalten sind, sie kann uns aber zugleich auch anzeigen, in welcher Art und Weise der betreffende Körper sich zersetzt, wie er sich bilden könnte, sie kann uns also auch ein Ausdruck für die *Constitution* der Verbindungen sein. Eine Formel welche uns blos Aufschluss giebt über die Natur und die Anzahl, der im Molekül enthaltenen Atome, nennen wir *empirische Formel*; eine solche, die uns zugleich die Constitution der Verbindung wiedergiebt, *rationelle Formel*.

Die empirische Formel eines Moleküls wird blos gebildet durch Nebeneinanderstellung der Atom-Zeichen mit den Zahlen, die ihre Anzahl ausdrücken also z. B.

	Neue Atomgewichte.	Alte Atomgewichte.
Chlorwasserstoffsäure	HCl	HCl
Ammoniak	NH^3	NH^3
Kalihydrat	KHO	KHO^2
Schwefelsäure	SH^2O^4	SHO^4.

Die rationelle Formel muss aber ausser dieser Bedingung, wie schon oben erwähnt, noch eine andere erfüllen, sie muss zugleich ein Ausdruck sein für die chemische Natur des Stoffes, sie muss eine Vorstellung geben über die Metamorphosen, deren ein Stoff fähig ist, die verwandtschaftlichen Beziehungen der Körper hervorheben. Da nun aber ein und derselbe Stoff sehr verschiedener Metamorphosen fähig ist, da er auf ganz verschiedene Weisen gebildet und nach verschiedenen Richtungen gespalten werden kann, so lassen sich über ein- und denselben Stoff sehr verschiedene rationelle Formeln aufstellen.

In Folgendem ist eine Auseinandersetzung der beiden jetzt gebräuchlichsten Schreibweisen der Formeln gegeben, der BERZELIUS'*schen* und der *typischen*.

BERZELIUS'*sche Schreibweise*. Indem er die Zersetzungen, welche die zuzammengesetzten Verbindungen durch den elektrischen Strom erleiden, studirte, basirte BERZELIUS auf die dabei beobachteten Erscheinungen die *electrochemische Theorie* über die Zusammensetzung der Stoffe. Er theilt danach die Verbindungen ein in *Säuren*, *Basen* und *Salze*.

Die **Säuren** sind Stoffe, die gewöhnlich gebildet sind aus Sauerstoff und einem andern Metalloid, seltener einem Metall. Diese nennen wir **Sauerstoffsäuren** und bilden ihre Namen durch Anhängung der Endung **säure** an den Namen des Metalloides oder Metalles, mit welchem der Sauerstoff in der betreffenden Säure verbunden ist, z. B. **Schwefelsäure, Chlorsäure.** Da nun aber ein und dasselbe Element mit Sauerstoff zwei und noch mehr Säuren bildet, so muss man noch weitere Unterscheidungszeichen in Anwendung bringen. Die Art und Weise geht am klarsten aus folgendem Beispiel, den verschiedenen Säuren des Chlors hervor:

Unterchlorige Säure	ClO	(neu: Cl^2O)
Chlorige Säure	ClO^3	(„ Cl^2O^3)
Unterchlorsäure	ClO^4	(„ ClO^2)
Chlorsäure	ClO^5	(„ Cl^2O^5)
Ueberchlorsäure	ClO^7	(„ Cl^2O^7).

Die meisten Säuren haben einen sauern Geschmack, färben Pflanzenfarben roth, doch giebt es auch Säuren, welche diese Eigenschaften nicht besitzen. Alle Säuren aber haben die Eigenschaft, sich mit einer andern Gruppe von Körpern den Basen zu Salzen zu vereinigen. Ebenso vereinigen sie sich mit Wasser zu den **Säurehydraten.**

In Bezug auf die Menge der Basen, welche durch die Säuren gebunden werden, zeigen die verschiedenen Säuren Unterschiede. Es giebt Säuren, von welchen ein Molekül* nur ein Molekül einer Base bindet, solche, welche 2 und endlich solche, welche 3 Moleküle Basen zu binden im Stande sind; sie werden dem entsprechend **ein-, zwei-** und **dreibasische** Säuren genannt. So ist die Salpetersäure eine einbasische Säure, sie kann nur ein Molekül Base, z. B. Kali binden, die Phosphorsäure dagegen dreibasisch, sie ist im Stande 3 Moleküle Kali zu binden zu PO^5, 3KO. Die mehrbasischen Säuren können sich auch blos mit einem resp. zwei Molekülen Base verbinden, so z. B. die Phosphorsäure mit KO oder mit 2KO.

Am besten leitet man die Entstehung der Salze aus den Säurehydraten ab. Die normalen Säurehydrate enthalten immer eine der Basicität der Säure entsprechende Menge Wasser. Indem nun an Stelle dieses Wassers je ein Molekül einer Base tritt, entstehen die Salze. So z. B. aus:

Salpetersäurehydrat	salpetersaures Kali
NO^5, HO	NO^5, KO,

---

* Unter Molekül ist hier das verstanden, was früher allgemein Aequivalent genannt wurde.

Phosphorsäurehydrat	Phosphorsaure Kalisalze
	PO^5, KO, 2HO
PO^5, 3HO	PO^5, 2KO, HO
	PO^5, 3KO.

Ausser der grossen Zahl von Sauerstoffsäuren, giebt es noch eine, wenn auch kleine Anzahl von Säuren, die keinen Sauerstoff enthalten. Es sind dies die Verbindungen der sogenannten Haloide (Cl, Br, J, Fl) mit Wasserstoff, die Wasserstoffsäuren. Jedes Haloid bildet nur eine Wasserstoffsäure und ihre Benennung wird einfach gebildet durch Verbindung des Namens des betreffenden Haloides mit Wasserstoff unter Anhängung der Endung säure z. B. Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure etc.

Die Basen sind meistens Verbindungen von Metall mit Sauerstoff. Sie schmecken, wenn sie in Wasser löslich sind, laugenhaft und färben den durch Säuren gerötheten blauen Pflanzenfarbestoff z. B. Lakmus wieder blau. Alle Basen vereinigen sich mit Säuren zu Salzen. Da ein und dasselbe Metall mit Sauerstoff oft mehrere Basen bildet, unterscheidet man sie nach der Berzelius'schen Nomenclatur in der Weise, dass man die Endungen oxydul, sesquioxyd oder oxyd anhängt. Z. B. für das Eisen:

Eisenoxydul	FeO
Eisenoxyd (oder Eisensesquioxyd)	Fe^2O^3

So wie es mehrbasische Säuren giebt, so giebt es auch mehrsäurige Basen, d. h. solche Basen, von welchen ein Molekül mehr als ein Molekül einer einbasischen Säure binden kann, wie z. B. die Thonerde, welche sich mit 3 Molekülen Schwefelsäure vereinigen kann zu Al^2O^3, $3SO^3$. Derartige mehrsäurige Basen können sich auch mit weniger als dem Maximum der Säure, Thonerde, also z. B. mit 2 oder mit 1 Molekül Säure verbinden. Ein Molekül eines dreisäurigen Metalloxyd's kann selbstverständlich nur ein Molekül einer dreibasischen Säure binden.

Wenn auch im Allgemeinen die Basen durch Vereinigung eines oder mehrerer Atome Metall mit einem oder mehreren Atomen Sauerstoff entstehen, so giebt es doch auch basische Körper von complicirterer Zusammensetzung, Körper, in denen das Metall durch bestimmte Atomcomplexe vertreten ist und die wir dennoch zu den Basen zu rechnen haben. Hieher gehört die Sauerstoffverbindung des Ammoniums (NH^4), das Ammoniumoxyd (NH^4O), die grosse Zahl der Alkaloide und anderer organischer Basen.

Die Salze entstehen beim Zusammenbringen von Säuren mit Basen in der Weise, dass die Base an Stelle von Wasser im Säurehydrat

tritt. Ihre Benennung wird in der Weise gebildet, dass man dem Namen der Base den der Säure als Adjectiv voransetzt, z. B. schwefelsaures Bleioxyd, salpetersaures Kali. In der Formel schreibt man gewöhnlich die Base voraus, z. B.

$$PbO,SO^3 \text{ oder } KO,\ NO^5.$$

Es gibt eine Reihe von Salzen, die durch directe Vereinigung eines Metalles mit einem der Metalloide, die wir Haloide nennen, entstanden sind. Diese Haloide sind das Chlor, Brom, Jod und Fluor. Da ein Haloid mit ein und demselben Metall oft 2 solche Salze bildet, hängt man dem haloidärmeren die Endung ür, dem haloidreicheren die Endung id an. Man spricht von Eisenchlorür und von Eisenchlorid. Zum Unterschied von den gewöhnlichen Salzen nennt man diese Haloidsalze.

Neutrale Salze sind solche, die eben so viele Moleküle Säure enthalten als Sauerstoff in der Base. Die beiden oben angeführten Salze sind neutral, weil sie auf ein Atom Sauerstoff in den Basen PbO oder KO nur ein Molekül Säure: SO^3 resp. NO^5 enthalten. Das schwefelsaure Eisenoxyd von der Zusammensetzung $Fe^2O^3, 3SO^3$ nennen wir neutral, weil es auf drei Atome Sauerstoff in der Base Fe^2O^3 auch drei Moleküle Säure: $3SO^3$ enthält etc.

Saure Salze sind solche Salze, welche auf 1 Atom Sauerstoff der Base mehr als 1 Molekül Säure enthalten z. B. saures schwefelsaures Kali: $(KO, 2SO^3 + HO)$. Saure Salze entstehen ferner auch dadurch, dass in einem mehrbasischen Säurehydrat nicht alles Wasser durch Basen vertreten ist, zum Beispiel saures phosphorsaures Kali: $KO,2HO,PO^5$ oder ein anderes phosphorsaures Kali: $2KO, HO,PO^5$. Alle sauren Salze können mindestens noch ein Molekül einer einsäurigen Base aufnehmen.

Die basischen Salze enthalten auf 1 Molekül Säure mehr als 1 Molekül Base, z. B. das basisch essigsaure Bleioxyd auf 1 Molekül der einbasischen Essigsäure 3 Moleküle Bleioxyd. Aus den mehrsäurigen Basen entstehen häufig basische Salze dadurch, dass mit denselben weniger Moleküle einer einbasischen Säure, als ihrer Basicität entspricht, in Verbindung treten, z. B. basisch schwefelsaures Eisenoxyd: $Fe\ O^3, SO^3$.

Die Doppelsalze entstehen durch Aneinanderlagerung zweier Salze. Es sind meistens 2 Salze mit ein und derselben Säure, aber verschiedenen Basen. Eines der bekanntesten Doppelsalze ist der Alaun:

schwefels. Thonerde schwefels. Kali

$$Ae^2O^3,3SO^3 \quad + \quad KO,SO^3 \quad + \quad 24HO.$$

Sehr viele Doppelsalze finden sich in der Natur als Mineralien.

Feldspath, Glimmer, Augit, Hornblende, überhaupt fast alle mineralischen Silicate sind solche Doppelsalze.

Hydrate nennt man die Verbindungen der Basen, oder der Säuren mit Wasser. In diesen Hydraten ist das Wasser fest gebunden, was sich daran zeigt, dass dasselbe bei 100° C., der Siedetemperatur des Wassers, nicht entweicht, ja dass es oft in der heftigsten Glühhitze sich nicht von dem Metalloxyd oder der Säure trennen lässt. Es unterscheidet sich hiedurch wesentlich von dem Krystallwasser, welches meist schon bei 100° entweicht.

Sulfüre und Sulfide ist die allgemeine Bezeichnung für die Schwefelverbindungen der Metalle. Und zwar nennt man die schwefelärmeren immer Sulfüre, die schwefelreicheren Sulfide. Man spricht von Kupfersulfür und Kupfersulfid, von Quecksilbersulfür und Quecksilbersulfid.

Die meisten Metalle und Metalloide bilden durch Verbindung mit anderen Elementen noch Körper, welche weder den Charakter einer Säure noch den einer Base besitzen, die aber auch keine Salze sind. Wir nennen diese indifferente Stoffe. Dahin gehört eine Reihe organischer Stoffe: Cellulose, Stärke etc., eine Anzahl Verbindungen je zweier Metalloide unter sich: Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel etc. und endlich eine bestimmte Klasse von Oxydationsstufen der Metalle, die durch Sauerstoffaufnahme in Säuren, durch Entziehung von Sauerstoff in Basen übergehen: die Hyperoxyde oder Superoxyde. So geht z. B. das Mangansuperoxyd (MnO^2) bei Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff in Mangansäure (MnO^3), durch Entziehung eines Atoms Sauerstoff in Manganoxydul (MnO) über.

Theorie der Typen. Nachdem seit langer Zeit die eben beschriebene von Berzelius eingeführte Schreibweise allgemein massgebend gewesen ist, hat man in neuerer Zeit, dem Vorbild Gerhardt's folgend, versucht, die sämmtlichen Verbindungen anorganischer und organischer Natur unter drei einfache Formen zu bringen, welche den Vorzug gewähren, dass aus ihnen der chemische Charakter einer Verbindung leicht zu ersehen ist und aus welchen mit Leichtigkeit die Umsetzungen, welche der Körper zu erleiden im Stande ist, abzuleiten sind.

Diese 3 Typen sind die Formeln der Moleküle:

Wasserstoff	Wasser	Ammoniak
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$

Aus diesen 3 Typen* und deren Multipeln:

$$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

$$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 \qquad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3 \text{ etc.}$$

lassen sich alle Verbindungen auf die einfachste Weise ableiten. So z. B. vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, indem wir 1 Atom Wasserstoff durch das ihm gleichwerthige Chlor vertreten lassen, die

$$\text{Chlorwasserstoffsäure} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Indem wir das noch nicht ersetzte Wasserstoffatom dieser Chlorwasserstoffsäure durch Kalium vertreten lassen, kommen wir zum

$$\text{Chlorkalium} = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

welches wir demnach zu betrachten haben als ein Molekül Wasserstoff, in welchem das eine Wasserstoffatom durch Chlor, das andere durch Kalium vertreten ist.

Ganz in derselben Weise leiten wir das

$$\text{Chloräthyl} = \left.\begin{matrix}\Theta^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ab, indem wir dasselbe betrachten als ein Molekül Wasserstoff, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Aethyl (Θ^2H^5), das andere durch 1 Atom Chlor vertreten ist.

Wir leiten aus dem doppelten Typus Wasserstoff Körper mit diaffinen Elementen und Radicalen ab, wie z. B. das Aethylenchlorid, welches wir betrachten als 2 Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}$, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical Aethylen (Θ^2H^4), die anderen durch 2 Atome Chlor vertreten sind:

$$\text{Aethylenchlorid} = \left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\Cl^2\end{matrix}\right\}$$

Eine noch grössere Zahl von Verbindungen lässt sich aus dem

---

* Viele wenden noch einen vierten, den Typus Sumpfgas $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ an, und lässt es sich nicht läugnen, dass derselbe nach dem jetzigen Stande der organischen Chemie geboten erscheint.

Typus **Wasser** ableiten. Alle Basen, Säuren und Salze, mit Ausnahme derer, welche die Haloide bilden, gehören hieher.

Das Kalihydrat z. B. betrachten wir als Wasser, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Kalium vertreten ist:

$$\text{Kalihydrat} = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Das Zinkoxydhydrat wird von dem doppelten Typus Wasser durch Vertretung von 2 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Zinks abgeleitet:

$$\text{Zinkoxydhydrat} = \left.\begin{matrix}\overset{''}{Zn}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

Die Bezeichnungen **Kalihydrat**, **Zinkoxydhydrat** etc. sind von der BERZELIUS'schen Nomenclatur noch beibehalten. Consequenter Weise würde man diese Stoffe **Kaliumhydrat**, **Zinkhydrat**, besser **Hydroxylkalium** (Hydroxyl = $H\Theta$), **Hydroxylzink** nennen.

Die Säuren leiten wir in ähnlicher Weise aus dem Typus Wasser ab, nur dass wir hiebei bestimmte fester gebundene Atomcomplexe, Radicale annehmen, die an Stelle des Wasserstoffs treten.

Die empirische Formel der Salpetersäure ist $HN\Theta^3$. Bei Ableitung der typischen nehmen wir an, es sei an Stelle von 1 Atom Wasserstoff im Typus Wasser einmal das einwerthige Radical $\overset{'}{N}\Theta^2$ getreten:

$$\text{Salpetersäure} = \left.\begin{matrix}N\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Tritt an Stelle von 2 Atomen Wasserstoff im doppelten Wassertypus das zweiwerthige Radical der Schwefelsäure ($\overset{''}{S}\Theta^2$), so erhalten wir die typische Formel der

$$\text{Schwefelsäure} = \left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

Tritt an Stelle von 3 Atomen Wasserstoff in dem dreifachen Typus Wasser das dreiwerthige Radical der Phosphorsäure ($\overset{'''}{P}\Theta$), so erhalten wir die typische Formel der

$$\text{Phosphorsäure} = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$$

Wir nennen den Wasserstoff in Basen und Säuren, welcher noch von dem betreffenden Typus herrührt, den **typischen**, zum Unterschied von anderem Wasserstoff, der sich in den Radicalen befinden kann. Die Anzahl dieser typischen Wasserstoffe zeigt an, wievielsäurig eine Base und wievielbasisch eine Säure ist. Wir sagen, das Kalihydrat

ist einsäurig, weil es nur einen typischen Wasserstoff hat, die Schwefelsäure ist zweibasisch, weil sie zwei typische Wasserstoffe enthält.

Wenn an Stelle des typischen Wasserstoffs der Basen Säureradicale, oder an Stelle des typischen Wasserstoffs der Säuren Metalle oder basische Radicale treten, so entstehen die Salze, und es sind demnach die gewöhnlichen Salze zu betrachten als Wasser, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Säureradicale, der andere Theil durch Metall oder basische Radicale vertreten ist. Z. B.

$$\text{Salpetersaures Kali} = \left.\begin{matrix} NO^2 \\ K \end{matrix}\right\} O$$

$$\text{Schwefelsaures Zinkoxyd} = \left.\begin{matrix} \overset{''}{S}O^2 \\ \overset{''}{Zn} \end{matrix}\right\} O^2$$

$$\text{Phosphorsaures Natron} = \left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}O \\ Na^3 \end{matrix}\right\} O^3$$

Auch für die Salze hat man die Berzelius'sche Bezeichnungsweise beibehalten. Man würde statt der obigen Bezeichnungsweise richtiger sagen salpetersaures Kalium, schwefelsaures Zink etc.

Wenn in einer mehrbasischen Säure nicht alle typischen Wasserstoffe durch Metall vertreten sind, so haben wir saure Salze, z. B.

$$\text{saures schwefelsaures Kali} = \left.\begin{matrix} \overset{''}{S}O^2 \\ H.K \end{matrix}\right\} O^2$$

$$\text{saures phosphorsaures Natron} = \left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}O \\ H^2.Na \end{matrix}\right\} O^3, \text{ sowie } \left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}O \\ H.Na^2 \end{matrix}\right\} O^3$$

Saure Salze sind also solche, welche noch durch Metall vertretbaren typischen Wasserstoff enthalten. Es folgt aus dem Angeführten, dass jede zweibasische Säure ein saures Salz, jede dreibasische Säure deren zwei bilden kann.

Es können auch organische Radicale in den Typus Wasser eintreten. Wir erhalten die organischen Säuren durch Vertretung der Hälfte des Wasserstoffs im Typus Wasser durch organische Säureradicale, z. B.

$$\text{Essigsäure} = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

$$\text{Oxalsäure} = \left.\begin{matrix} C^2\overset{''}{}O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Die Alkohole entstehen dadurch, dass Alkoholradicale in den Typus Wasser eintreten, z. B.

2*

gewöhnlicher Alkohol oder Aethylalkohol $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$

Amylalkohol . . . . $\left.\begin{matrix} C^5H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O$

Glycol oder Aethylenalkohol . . . . $\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$

Die Anhydride sind Verbindungen, in welchen alle Wasserstoffe des Typus Wasser durch Säureradicale vertreten sind. Z. B.

Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O$

Die Aether werden abgeleitet vom Typus Wasser, in welchem sämmtlicher Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist:

Aethylaether $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$

Amylaether $\left.\begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} O$

Von dem Typus Ammoniak leiten sich hauptsächlich viele organische Verbindungen ab. Die Amine durch Vertretung des Wasserstoffs im Typus Ammoniak durch Alkoholradical:

Aethylamin . . . . $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Anilin oder Phenylamin $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Diäthylamin . . . . $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} N$

Triäthylamin . . . . $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} N$

Die Amide durch Vertretung des Wasserstoffs durch Säureradicale:

Acetylamid . . . . . $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Oxalylamid oder Oxamid $\begin{matrix} C''O \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} N^2$

Diacetylamid . . . . $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} N$

Die typische Schreibweise hat einmal die grosse Annehmlichkeit, dass durch dieselbe die Beziehungen der verschiedenen Verbindungen auf's Deutlichste hervorgehoben werden, und dann vor Allem auch die, dass mittelst derselben die Umsetzungen auf's Einfachste und Klarste wiedergegeben werden. Während wir z. B. bei der Zersetzung des Wassers durch Kalium nach der electrochemischen Theorie sagen: es zersetzt sich zuerst 1 Molekül Wasser mit 1 Atom Kalium nach folgender Gleichung:

$$HO + K = KO + H$$

und dann vereinigt sich das gebildete Kali mit Wasser zu Kalihydrat:

$$KO + HO = KO,HO$$

sagen wir nach der Typentheorie nur: bei der Einwirkung von Kalium auf Wasser tritt 1 Atom Kalium an Stelle von 1 Atom Wasserstoff:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + K = \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O + H$$

Während wir bei der Zersetzung der Schwefelsäure durch Zink nach der electrochemischen Theorie sagen müssen: es bildet sich zuerst Zinkoxyd und dies vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zink:

$$SO^3,HO + Zn = ZnO,SO^3 + H$$

sagen wir nach der Typentheorie weiter nichts, als es tritt Zink in der Schwefelsäure an Stelle von Wasserstoff:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{S}O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \overset{''}{Zn} = \left.\begin{matrix} \overset{''}{S}O^2 \\ \overset{''}{Zn} \end{matrix}\right\} O^2 + 2H$$

Solcher Prozesse giebt es namentlich in der organischen Chemie eine sehr grosse Anzahl, die sich alle viel einfacher und richtiger nach der typischen Schreibweise ausdrücken lassen, während bei vielen anderen dies nach der BERZELIUS'schen Schreibweise nur sehr schwierig geschehen kann.

Isomerie. Man hat früher allgemein geglaubt, dass die Verschiedenheit in den physicalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen blos dadurch bedingt sei, dass in ihren Molekülen der Zahl und der Natur nach verschiedene Atome enthalten seien. Neuere chemische Untersuchungen haben aber dargethan, dass es in der Natur sowohl, als auch unter den künstlich dargestellten Stoffen Verbindungen giebt, die im Molekül ganz die gleiche Anzahl

ihrer Natur nach gleicher Atome enthalten und dennoch wesentlich verschieden sind, eine Erscheinung, die wir Isomerie nennen.

Die Isomerie lässt sich nur dadurch erklären, dass wir uns an der Affinitätskraft eines jeden Atoms verschiedene Angriffspunkte für die Affinitäten anderer Atome denken, wodurch eine verschiedenartige Bindung der Affinitäten ermöglicht wird. Derartige in der Natur vorkommende isomere Stoffe sind das Amylum (gewöhnliche Stärke), die Cellulose, das Dextrin, Inulin u. a. Körper, welche alle die Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^{10} = C^{6}H^{10}O^{5}$ besitzen, in ihren Eigenschaften sich aber wesentlich von einander unterscheiden, die Zuckerarten etc.

Isomorphie. Es giebt Körper von verschiedener chemischer Zusammensetzung, welche die Eigenthümlichkeit zeigen, in gleichen oder nahezu gleichen Krystallformen aus ihren Lösungen auszukrystallisiren. Derartige Körper nennen wir isomorph. Vermischt man die Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul und bringt sie durch langsames Verdunsten zum Krystallisiren, so scheiden sich Krystalle ab, die beide Stoffe enthalten. Es ist dies nur möglich, weil die beiden Salze in gleichen Krystallformen krystallisiren.

Isomorphe Körper haben eine analoge chemische Zusammensetzung. Diese Erfahrung ist von grosser Bedeutung, insofern wir aus dem Isomorphismus einer Verbindung, deren Zusammensetzung und Vertheilung der Affinitätskräfte wir nicht kennen, auf diese einen Rückschluss machen können von der Verbindung, mit welcher sie isomorph ist.

Eine Folge dieser analogen chemischen Zusammensetzung isomorpher Stoffe ist die Eigenthümlichkeit derselben, sich in Verbindungen gegenseitig ersetzen zu können, ohne dass eine wesentliche Veränderung mit diesen Verbindungen vor sich geht. So kann das mit dem schwefelsauren Kali isomorphe schwefelsaure Ammoniak das erstere im Alaun ersetzen, ohne dass derselbe seine Krystallform verändert.

Dimorphie. Sowie es vorkommt, dass zwei verschiedene Körper in ein und derselben Krystallform krystallisiren, kann es auch umgekehrt vorkommen, dass ein und derselbe Körper in mehreren verschiedenen Krystallformen krystallisirt. Wir nennen solche Körper polymorph, wenn sie nur in zwei Formen krystallisiren: dimorph. Eines der schönsten Beispiele von Dimorphismus bildet der Schwefel. Derselbe scheidet sich, wenn er aus dem geschmolzenen Zustand ganz allmälig durch Erkalten in den festen Zustand übergeht, in Form von langen, durchscheinenden, schiefen Prismen, wenn er dagegen aus Lösungen auskrystallisirt, in Form von Rhombenoctaëdern ab. Ebenso kry-

stallisirt der kohlensaure Kalk rhomboëdrisch als Kalkspath, prismatisch als Arragonit.

5. Verbreitung der Elemente in der Erdkruste.

Die Elemente sind in der Natur in sehr ungleichen Mengen vorhanden und sehr ungleichmässig vertheilt. Die meisten derselben finden sich in Form von chemischen Verbindungen an andere Elemente gebunden; einige finden sich zum Theil oder fast ausschliesslich in freiem Zustand.

Unsere Erde besteht im Inneren aus einer feurigflüssigen Masse, von deren Existenz uns die grossen vulkanischen Erscheinungen Zeugniss ablegen. Durch die vulkanischen Eruptionen werden geschmolzene Felsmassen, Laven, verflüchtigte feste oder flüssige Stoffe und Gase an die Oberfläche der Erde befördert. Diese Producte nennen wir vulkanische Auswürfe. Da in denselben keine Elemente nachweisbar sind, als die auch auf der Oberfläche der Erde sich findenden, so können wir daraus den Schluss ziehen, dass im Innern der Erde keine einfachen Stoffe vorhanden sind, die sich nicht auch in dem obersten Theil der festen Erdkruste befinden, ja wir können aus der Zusammensetzung dieser vulkanischen Auswürfe den weiteren Schluss ziehen, dass mit ganz wenigen Ausnahmen die Elemente im Inneren der Erde in denselben Mengenverhältnissen zu einander auftreten, als an der Oberfläche.

Die folgende Tabelle soll einen Ueberblick geben über die Mengenverhältnisse, in welchen die Elemente in den verschiedenen Theilen der festen Erdkruste verbreitet sind.

Man ersieht aus der ersten Reihe, dass sich auf der Erdoberfläche 18 Elemente sehr verbreitet finden (dieselben sind durch Sternchen angedeutet), wenn man die miteinbegreift, die sich ihrem Gewicht nach in sehr geringen Mengen, aber doch überall verbreitet vorfinden, wie z. B. das Brom und das Jod, welche, wenn auch in geringer Menge, immer mit dem Chlor zu gleicher Zeit vorkommen, also trotzdem allerwärts verbreitet sind. Wie die 12. Reihe zeigt, finden sich ganz dieselben 18 Elemente auch verbreitet im Pflanzen- und Thierreich.

In den Zinnerzgängen (6. Reihe) finden sich relativ die meisten Elemente. Es kommt dies daher, dass sich in diesen Gängen fast sämmtliche seltenen Elemente finden mit Ausnahme derer, die mit dem Platin zugleich vorkommen, der Platinmetalle (Iridium, Rhodium etc.).

Tabelle über die Verbreitung der Elemente in der Natur.

	Auf der Erdoberfläche verbreitetste Stoffe.	Jetzige vulkanische Gesteine.	Ehemalige vulkanische Gesteine.	Basische Silicat-Gesteine.	Granit.	Zinnerzgänge.	Gewöhnliche Gänge und Geoden.	Mineralquellen.	Vulkanische Ausströmungen.	Freie Elemente.	Meteoriten.	Organische Stoffe.
Kalium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*
Natrium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*
Lithium	—	—	—	—	*	*	—	*	—	—	—	—
Baryum	—	—	—	—	—	*	*	*	—	—	—	—
Strontium	—	—	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—
Calcium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*
Magnesium	*	*	*	*	*	*	*	*	—	—	*	*
Yttrium	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—	—	—
Beryllium	—	—	—	—	*	*	*	—	—	—	—	—
Aluminium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*
Zirkonium	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—	—	—
Thorium	—	—	—	—	*	—	—	—	—	—	—	—
Cerium	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—	—	—
Lanthan	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—	—	—
Didym	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—	—	—
Uran	—	—	—	—	*	*	*	—	—	—	—	—
Mangan	*	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*
Eisen	*	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*
Nickel	—	—	—	—	—	*	*	—	—	—	*	—
Kobalt	—	—	—	*	*	*	*	*	—	—	*	—
Zink	—	—	—	*	*	*	*	—	—	—	—	—
Cadmium	—	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—	—
Zinn	—	—	—	—	*	*	*	—	—	—	—	—
Blei	—	—	—	*	*	*	*	—	*	*	*	—
Wismuth	—	—	—	*	*	*	*	—	—	*	—	—
Kupfer	—	—	—	*	*	*	*	* ?	*	*	*	—
Quecksilber	—	—	—	—	—	—	*	—	—	*	—	—
Silber	—	—	—	—	*	*	*	—	—	*	—	—
Palladium	—	—	—	*	* ?	—	*	—	—	*	—	—
Rhodium	—	—	—	*	—	—	—	—	—	*	—	—
Ruthenium	—	—	—	*	—	—	—	—	—	*	—	—
Iridium	—	—	—	*	—	—	—	—	—	*	—	—
Platin	—	—	—	*	—	—	*	—	—	*	—	—
Osmium	—	—	—	*	—	—	—	—	—	*	—	—
Gold	—	—	—	*	*	*	*	—	—	*	—	—
Wasserstoff	*	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*
Silicium	*	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*
Kohlenstoff	*	—	—	—	*	*	*	*	*	*	*	*
Bor	—	—	—	—	*	*	*	*	*	—	—	—
Titan	—	*	*	*	*	*	*	—	—	—	—	—
Tantal	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—	—	—
Niobium	—	—	—	—	*	*		—	—	—	—	—
Wolfram	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—	—	—
Molybdän	—	—	—	—	*	*	*	—	—	—	—	—
Vanadium	—	—	—	—	—	*	*	—	—	—	—	—
Chrom	—	—	*	*	*	*	*	—	—	—	*	—
Tellur	—	—	—	—	—	*	*	—	—	*	—	—
Antimon	—	—	—	—	—	*	*	—	—	*	—	—
Arsenik	—	—	—	*	*	*	*	*	*	*	—	—
Phosphor	*	—	—	*	*	*	*	*	—	—	*	*
Stickstoff	*	—	—	—	—	—	—	*	*	*	*	*
Selen	—	—	—	—	—	*	*	—	*	*	*	*
Schwefel	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Sauerstoff	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Jod	*	—	—	—	—	—	*	*	—	—	—	*
Brom	*	—	—	—	—	—	*	*	—	—	—	*
Chlor	*	*	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*
Fluor	*	*	*	*	*	*	*	*	—	—	—	*
	18	14	15	30	42	46	43	24	19	20	21	18

Sauerstoff.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen. 3. Eigenschaften. 4. Darstellung. 5. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Im Jahre 1774 entdeckte PRIESTLEY und fast gleichzeitig und unabhängig von ihm SCHEELE das Sauerstoffgas; diese Chemiker studirten es auch in seinen wichtigsten Eigenschaften. Vor allem aber war in dieser Beziehung LAVOISIER thätig, welcher unter Anderem die wichtige Entdeckung machte, dass es der Sauerstoff ist, welcher in der atmosphärischen Luft die Verbrennung der Körper unterhält, indem er sich mit denselben chemisch verbindet. Diese Entdeckung LAVOISIER'S wurde für die Entwicklung der ganzen Chemie von weittragendster Bedeutung, indem dadurch die Grundhypothese der phlogistischen Theorie, nach welcher bei einer jeden Verbrennung der verbrennende Körper in den sogenannten „Kalk" (Asche) und in Phlogiston zerfalle, wiederlegt wurde. Es datirt sich von dieser Entdeckung des Sauerstoffs und der Kenntniss seiner wichtigsten Eigenschaften ein neues und zwar das neueste Zeitalter der Chemie.

2. Vorkommen.

Der Sauerstoff ist in der Natur sehr verbreitet, ungefähr $^1/_3$ des Gewichtes unseres Planeten besteht aus demselben. Er kommt in chemisch nicht gebundenem Zustand vor, blos mit anderen Gasen gemischt, in der atmosphärischen Luft, in welcher etwa 23 Gewichtsprozente Sauerstoff enthalten sind. In noch grösserer Menge findet er sich aber chemisch gebunden an Metalloide sowohl, als an Metalle, z. B. im Wasser, fast sämmtlichen Mineralien und Gebirgsarten, in der grossen Mehrzahl der organischen Stoffe des Pflanzen- und Thierreiches.

3. Eigenschaften.

Der Sauerstoff ist ein permanentes Gas, d. h. er kann weder durch den stärksten Druck, noch auch durch die grösste Kälte, die wir hervor-

zubringen im Stande sind, zu einer Flüssigkeit oder einem festen Körper verdichtet werden. Er ist durchsichtig wie Luft, farblos, geruchlos und hat das specifische Gewicht 1,108 (Luft = 1), ist also schwerer als Luft. Das Licht wird von Sauerstoff weniger stark gebrochen als von der atmosphärischen Luft; in Wasser löst er sich nur in sehr geringer Menge auf: 100 Volumen Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 3,73 Volumen Sauerstoffgas.

Das reine Sauerstoffgas hat eine Reihe characteristischer chemischer Eigenschaften, an welchen es leicht erkannt werden kann. Dazu gehört vor allen die Erscheinung, dass brennbare Körper mit viel grösserer Licht- und Wärme-Entwicklung darin verbrennen, als in atmosphärischer Luft. Bringt man z. B. in ein mit Sauerstoffgas erfülltes Glasgefäss einen glimmenden Holzspahn, so fängt er sofort von selbst an mit lebhafter, hellleuchtender Flamme zu brennen. Auch Kohle, Schwefel, Phosphor nnd andere brennbare Stoffe verbrennen darin mit bedeutend vermehrter Lichtintensität. Phosphor verbrennt im Sauerstoffgas mit geradezu blendendweissem Licht.

Eine Reihe von Stoffen, die in gewöhnlicher Luft nur schwer oder gar nicht brennen, können in reinem Sauerstoffgas verbrannt werden. So z. B. verbrennt ein Eisendraht darin unter lebhaftem Funkensprühen. Bei allen diesen Verbrennungserscheinungen verbindet sich der verbrennende Körper mit dem ihn umgebenden Sauerstoff, es findet ein sogenannter Oxydationsprozess statt, der Schwefel oxydirt sich zu schwefliger Säure, die Kohle zu Kohlensäure, der Phosphor zu Phosphorsäure, das Eisen zu Eisenoxyd.

Da der Sauerstoff sich allerwärts frei auf der Erdoberfläche findet, so verlaufen in der Natur eine grosse Zahl solcher Oxydationsprozesse, allerdings viele nicht unter merklicher Licht- und Wärme-Entwicklung, denn eine grosse Zahl derselben geht so langsam vor sich, dass weder Licht- noch Wärme-Entwicklung zu bemerken ist. So oxydiren sich viele Schwefelmetalle an der Luft liegend allmälig zu schwefelsauren Salzen, viele organische Verbindungen entnehmen der Luft Sauerstoff und geben, indem sie sich damit verbinden, eine oder mehrere neue Verbindungen. Diese letztere Art der Oxydationswirkung nennt man langsame Verbrennung im Gegensatz zu rascher Verbrennung, die unter bemerkbarer Licht- und Wärme-Entwicklung vor sich geht.

In die Kategorie der langsamen Verbrennung gehört vom chemischen Standpunkte aus auch der Respirationsprozess der Thiere. Diese führen ihrem Körper durch das Athmen fortwährend Sauerstoff aus der Luft zu; dieser Sauerstoff verbindet sich mit Kohlenstoff und

Wasserstoff organischer Substanz und wird als Kohlensäure und Wasser wieder ausgeathmet. Dass auch bei den langsamen Verbrennungen Wärme frei wird, beweist gerade dieser Prozess, denn es wird durch denselben die zum Leben der Thiere nöthige Wärmemenge erzeugt. Das Freiwerden der Wärme geschieht blos so langsam, dass es nicht so direct bemerklich ist wie bei raschen Verbrennungen.

In die Kategorie der raschen Verbrennungen gehört das Brennen unserer sämmtlichen Heiz- und Leuchtmaterialien, also z. B. das Brennen der Kohlen, des Holzes, des Oeles, der Kerzen, des Leuchtgases etc.

4. Darstellung.

Zur Darstellung kleiner Mengen reinen Sauerstoffgases giebt es sehr bequeme Mittel, indem eine Reihe von Metalloxyden, wie z. B. Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd beim Erhitzen ihren Sauerstoff theils schon unter 100°, theils nicht weit über 100° abgeben. Man braucht eines dieser Metalloxyde blos in eine Retorte zu bringen, in deren Hals eine Entbindungsröhre luftdicht befestigt ist, und welche unter ein mit Wasser gefülltes Gefäss mündet, die Retorte schwach zu erhitzen, um in einem über die Mündung der Entbindungsröhre umgestülpten Glasgefäss reines Sauerstoffgas zu erhalten.

Diese Methode lässt sich aber wegen des hohen Preises derartiger Metalloxyde zur Darstellung des Sauerstoffs im grossen Massstabe nicht anwenden, denn es ist bei der sorgfältigsten Manipulation nicht zu verhindern, dass ein Theil des angewandten Materials verloren geht.

Vortheilhafter stellt man den Sauerstoff dar aus dem Mangansuperoxyd, einem in Deutschland, England und Frankreich sich ziemlich häufig findenden Mineral, dem Braunstein.

Ein Apparat zur Darstellung des Sauerstoffes aus Braunstein ist Fig. 1 auf folgender Seite abgebildet.

Der zerkleinerte Braunstein befindet sich in der Flasche A aus feuerfestem Thon oder aus Schmiedeeisen. In dem Hals der Flasche ist mittelst eines Kittes ein Entbindungsrohr B von demselben Material wie die Flasche luftdicht befestigt und endigt in Form einer Glasröhre, die durch einen Kork bei C in der Röhre B befestigt ist, in einer Wanne E, die mit Wasser gefüllt ist. Ueber die Mündung des Glasrohres ist eine mit Wasser vollständig angefüllte Glasflasche D gestülpt, in welcher sich das Sauerstoffgas ansammelt, sobald die Flasche A in dem Ofen G mittelst Coaks erhitzt wird. Da mit dem ersten Sauerstoffgas die Luft, welche zu Anfang den ganzen Apparat anfüllt, ge-

mengt ist, lässt man die erste Partie des Gases entweichen, fängt erst dann auf, wenn alle Luft durch Sauerstoff aus dem Apparat verdrängt ist.

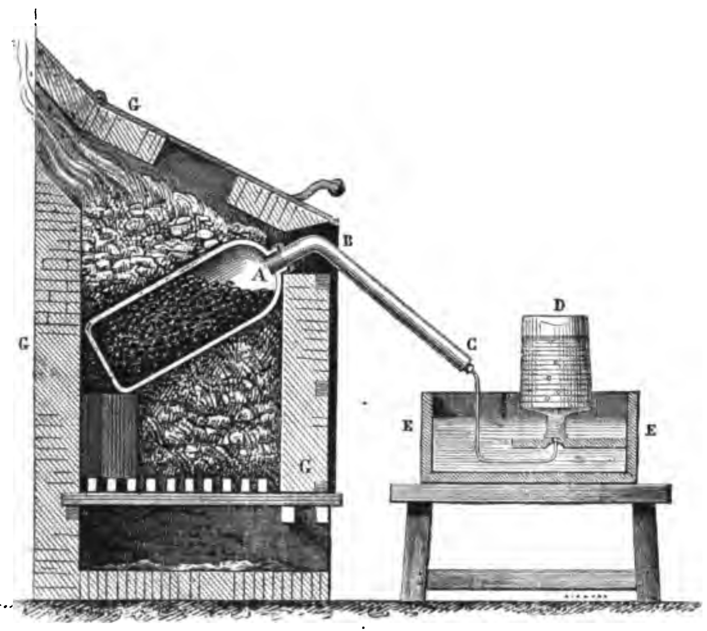


Fig. 1.

Handelt es sich um Aufsammlung grösserer Mengen von Sauerstoffgas, so dass die Glasflaschen nicht mehr ausreichen, so bedient man sich am besten eines Gasometers aus Kupfer oder Messing, der beliebig gross hergestellt werden kann. Seine Form ist aus Fig. 2 ersichtlich. Derselbe besteht aus 2 weiten Cylindern aus Kupfer- oder Messingblech, deren einer, der untere AB höher, oben und unten verschlossen, der obere CD niedriger, oben offen ist. Der letztere ist über dem ersteren mittelst dreier dünnen Blechsäulen befestigt, die aber mit dem Inneren des Gasometers nicht communiciren. Ausserdem sind die beiden Cylinder mit einander in Verbindung durch zwei Blechröhren, deren eine mit dem Hahn e von dem Boden des Gefässes CD ausgeht und in dem Deckel des Gefässes AB endigt, während die andere mit dem Hahn f ebenfalls von dem Boden des oberen Gefässes ausgeht, aber beinahe bis auf den Boden des unteren Gefässes reicht; hh ist ein Glasrohr, welches durch eine Messingfassung mit dem Inneren des Cylinders AB communicirt und mittelst welchem man den Stand des Wassers im Gasometer beobachten kann, g ein kurzes Ansatzrohr, welches durch eine Schraube oder einen Pfropfen verschliessbar ist. Will man den Gasometer mit einem bestimmten Gase füllen, so verschliesst

man zuerst die Oeffnung bei g, öffnet die Hähne e und f und giesst Wasser in das obere Gefäss. Dasselbe dringt dann durch die Röhre und den Hahn f in das untere Gefäss, während die Luft durch die Röhre mit dem geöffneten Hahn e entweicht. Man füllt zuerst den unteren Cylinder vollständig mit Wasser an, hierauf schliesst man die Hähne e und f, öffnet bei g und führt durch g die Entbindungsröhre des Gasentwicklungsapparates ein. Sobald das Wasser aus dem Cylinder AB durch das einströmende Gas verdrängt und in das unterstehende Gefäss JJ gelaufen ist, was man mittelst des Wasserstandszeigers beobachten kann, entfernt man die Entbindungsröhre des Gasentwicklungsapparates wieder und verschliesst bei g.



Fig. 2.

Um den Gasometer zu gebrauchen, füllt man das Gefäss CD mit Wasser an und öffnet die beiden Hähne e und f. Es dringt dann das Wasser durch f in das untere Gefäss und drückt auf das darin befindliche Gas mit dem Druck gleich der Wassersäule von dem Spiegel des Wassers in AB bis zu dem Spiegel des Wassers in CD. Durch diesen Druck wird das Gas durch den Hahn e herausgetrieben und kann, indem man über demselben ein mit Wasser gefülltes Gefäss umstülpt, aufgefangen werden.

Um einen gleichmässigen Gasstrom zu erhalten, bringt man am besten an dem obersten Theil des Cylinders AB, ungefähr in der Höhe der oberen Messingfassung h, einen horizontal stehenden Hahn an. Aus demselben strömt dann, wenn Hahn f geöffnet, e aber geschlossen ist, das Gas in einem gleichmässigen Strom aus.

Wenn man den Braunstein glüht, so giebt derselbe einen Theil seines Sauerstoffs ab und es bleibt eine Verbindung von Manganoxyd mit Manganoxydul, das Manganoxydoxydul zurück. Den Verlauf der Umsetzung drückt folgende Gleichung aus:

$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + 2O$$

oder nach neuen Atomgewichten:

$$3Mn\Theta^2 = Mn^3\Theta^4 + 2\Theta$$

Man erhält demnach aus 100 Gewichttheilen Braunstein, welche 38 Gewichttheile Sauerstoff enthalten, den dritten Theil, also 12,66 Gewichttheile Sauerstoff.

Man kann aus dem Braunstein die Hälfte des Sauerstoffs mehr, d. h. 19,99 Gewichttheile anstatt 12,66 Gewichttheilen ausbeuten, wenn man denselben in feingepulvertem Zustand mit einem Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erhitzt. Es bleibt dann schwefelsaures Manganoxydul zurück, welches an Mangan gebunden nur noch die Hälfte des Sauerstoffs aus dem Braunstein enthält. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Braunstein kann man, da die Entwicklungstemperatur eine ziemlich niedrige ist, ohne Gefahr in einem Glaskolben A (Fig. 3), auf Drahtnetz oder dem Sandbad stehend, über Kohlen- oder Gasfeuerung vornehmen. Enthält der Braunstein, wie gewöhnlich der im Handel sich findende, kohlensaure Salze, so entweicht oft schon beim Glühen, sicher aber beim Behandeln mit Schwefelsäure mit dem

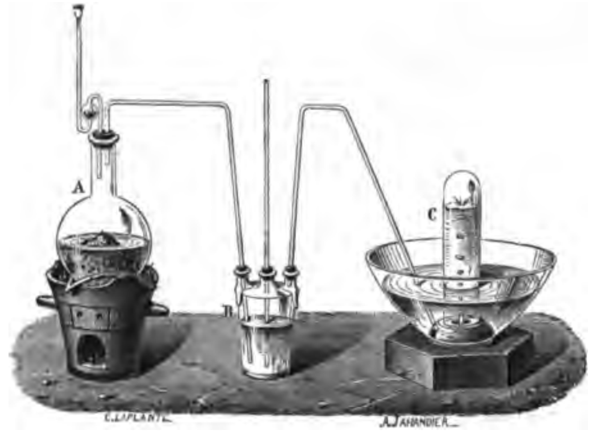


Fig. 3.

Sauerstoff die Kohlensäure und man erhält ein unreines Gas. Um dies zu reinigen, leitet man dasselbe durch eine Woulf'sche Flasche B, welche mit Natron- oder Kalilauge bis zur Hälfte gefüllt ist. Alle Kohlensäure bleibt hier zurück und das Sauerstoffgas gelangt in das Entbindungsrohr von B, von wo man es entweder in eine Wasserwanne, von da in den Cylinder C oder auch in den Gasometer leitet.

Um eine constante, starke Sauerstoffentwicklung zu erzielen, verwendet man am besten ein Gemisch von gleichen Theilen gepulvertem chlorsaurem Kali und gepulvertem Braunstein. Man kann sich dazu des Apparates Fig. 3 bedienen. Schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur zersetzt sich dabei das chlorsaure Kali, während der Braun-

stein unangegriffen bleibt und nur als Verdünnungsmittel und durch seine Oberfläche wirkt.

Das chlorsaure Kali giebt dabei alle seine 6 Sauerstoffatome ab, indem es sich nach folgender Gleichung zersetzt:

$$KO,ClO^5 = KCl + 6O$$

oder:

$$KClO^3 = KCl + 3O$$

Eigentlich verläuft diese Reaction in zwei Stadien, indem zuerst ein Theil des chlorsauren Kali's zu überchlorsaurem Kali oxydirt wird. Erst beim weiteren Erhitzen zersetzt sich auch das überchlorsaure Kali, indem sämmtlicher Sauerstoff entweicht und Chlorkalium zurückbleibt. Die Reaction wird hiebei so heftig, dass das geschmolzene chlorsaure Kali überschäumt, falls man nicht gepulverten Braunstein zusetzt. Wenn man alles Gas durch Erhitzen ausgetrieben hat, liefern 100 Gewichttheile chlorsaures Kali 39,16 Gewichttheile Sauerstoff und 60,84 Gewichttheile Chlorkalium, welches letztere als fester Rückstand, in Wasser leicht löslich, in dem Entwicklungsgefäss zurückbleibt.

Zum Zweck der Isolirung des in der atmosphärischen Luft in so grosser Menge vorhandenen Sauerstoffs sind in den letzten Jahren viele Versuche angestellt worden. Eine der zweckmässigsten Methoden ist die, dass man feuchtes Kupferchlorür in eine gusseiserne, rotirende Retorte, die gegen die zerstörenden Einwirkungen der Beschickung sowohl, wie auch des entstehenden Produktes im Innern mit einem geeigneten Futter überzogen ist, bringt und dieselbe auf eine Temperatur zwischen 100 und 200° C. unter Luftzutritt erwärmt. Dabei wird der Sauerstoff der Luft momentan absorbirt, und wenn man nachher das gebildete Kupferoxydchlorür auf 400° C. erhitzt, giebt es den aus der Luft entnommenen Sauerstoff wieder ab. Zweckmässig mischt man hiebei das Kupferchlorür, um das Zusammenschmelzen desselben zu verhüten, mit Sand oder gepulvertem Kaolin. 100 Kilogramm mit Sand gemengtes Kupferchlorür liefern auf diese Weise behandelt jedesmal 3—3½ Kubikmeter Sauerstoff, und da man die Operation täglich 4—5mal ausführen kann, kann man in dieser Zeit aus 100 Kilogramm Kupferchlorür 15—18 Kubikmeter Sauerstoff darstellen.

Andere Methoden zur Isolirung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft, so z. B. die mittelst Baryumsuperoxyd u. a., scheinen sich für technische Zwecke noch nicht mit Vortheil verwerthen zu lassen.

5. Anwendung.

Man hat mit Erfolg versucht, das reine Sauerstoffgas dazu zu verwenden, in geschlossenen Räumen, in welchen die Luft nicht zu ersetzen

ist und in welchen Menschen arbeiten, die Luft respirabel zu erhalten. Besonders mit Taucherglocken sind schon vielfach Versuche angestellt worden. Sauerstoff wird in chemischen Laboratorien in grossen Massen verwendet, hauptsächlich zur Oxydation der verschiedenen Substanzen zum Zweck der chemischen Analyse. Weiter unten wird auseinandergesetzt werden, in welcher Weise man den Sauerstoff zusammen mit Wasserstoff benützt, um die höchsten Temperaturen zu erlangen.

Ohne Zweifel würde dieses Gas in der Technik zur Erzeugung von Licht und Wärme, zur Oxydation des Schwefels, zum Rösten gewisser Erze u. a. vielfach verwendet, wenn es billiger hergestellt werden könnte. Bis jetzt jedoch ist trotz der vielen Versuche noch keine Darstellungsmethode bekannt, die es erlaubte, sich des reinen Sauerstoffgases in der Technik allgemein bedienen zu können. Es ist die Darstellung billigen Sauerstoffs ein Problem, dessen Lösung von höchster Bedeutung wäre.

Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass das Sauerstoffgas unter gewissen Umständen, so z. B. durch Electrisirung in eine allotrope Modification übergeht, in welcher es wesentlich andere Eigenschaften besitzt, namentlich viel energischer oxydirend wirkt. (Siehe weiter unten Ozon).

Wasserstoff.

1. Geschichtliches.

Die Angaben der älteren Chemiker über die Eigenschaften des Wasserstoffs sind sehr unsicher, zum Theil ungenau. CAVENDISH war der erste, der mit diesem Gas exacte Untersuchungen machte. Es wurde zuerst entzündbare Luft genannt, später wurde ihm von den Antiphlogistikern der Name Hydrogenium oder Wasserstoff beigelegt.

2. Vorkommen.

Wasserstoffgas findet sich in der Natur nur in sehr geringer Menge frei. In den Exhalationsgasen der Lunge der Säugethiere ist Wasserstoff nachgewiesen. In sehr grosser Menge findet sich dagegen der Wasserstoff chemisch gebunden an Sauerstoff als Wasser.

3. Eigenschaften.

Der Wasserstoff ist ein Element und existirt frei nur in Gasform, denn durch den stärksten Druck und die grösste Kälte können wir ihn nicht zu einer Flüssigkeit oder einem festen Körper condensiren. Der Wasserstoff ist von allen Gasen, die wir kennen, das leichteste. Das specifische Gewicht desselben ist, Luft als Einheit genommen, = 0,069, er ist demnach ungefähr 14mal leichter als atmosphärische Luft. Unter einem Druck von 760^{mm} (normaler Luftdruck) und einer Temperatur von 0° wiegt 1 Liter Wasserstoff nur 0,0896 Gramme. Es ist desshalb leicht einzusehen, dass man, wie Fig. 4 und 5 auf der folgenden Seite zeigen, aus einem Cylinder A, der mit Wasserstoffgas gefüllt ist, dieses letztere leicht in einen anderen Cylinder B auf die in der Figur angedeutete Weise umgiessen kann. Sowie Cylinder A mit der Oeffnung nach oben senkrecht unter Cylinder B steht, befindet sich sämmtlicher Wasserstoff in dem oberen Cylinder, was man dadurch beweisen kann, dass man eine brennende Wachskerze in B hineinbringt. Dieselbe wird

zunächst den Wasserstoff, da wo derselbe an die Luft grenzt, entzünden, dann aber, wenn sie höher herauf in das reine Wasserstoffgas gelangt, erlöschen (Fig. 6). Zieht man die erlöschte Kerze zurück, so wird sie sich an dem brennenden Wasserstoffgas wieder entzünden.

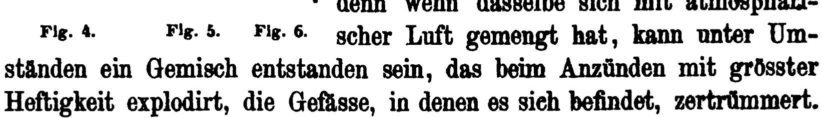


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Dieser Versuch beweist unter Anderem, dass der Wasserstoff nur mit Luft, resp. Sauerstoff brennen kann, denn brennende Körper erlöschen sogar in demselben.

Wenn man Wasserstoffgas entzündet, muss man mit Vorsicht zu Werke gehen, denn wenn dasselbe sich mit atmosphärischer Luft gemengt hat, kann unter Umständen ein Gemisch entstanden sein, das beim Anzünden mit grösster Heftigkeit explodirt, die Gefässe, in denen es sich befindet, zertrümmert.

4. Gewinnung.

Die gewöhnlichen Darstellungsmethoden des Wasserstoffs beruhen auf der Zersetzung des Wassers mit Hülfe irgend eines leicht oxydirbaren Metalles. In Laboratorien kann man ihn darstellen durch Ueberleiten von Wasserdämpfen über glühende Eisendrehspähne, die sich in einem stark glühenden eisernen Rohr, z. B. einem Flintenlauf, befinden. Die Wasserdämpfe entwickelt man in einem Glaskolben mit einer Entbindungsröhre, die man luftdicht mit dem Eisenrohr verbindet. An dem anderen Ende der Röhre befestigt man ebenfalls ein Entbindungsrohr, durch welches man den gebildeten Wasserstoff entweder über Wasser oder über Quecksilber aufsammelt.

Der Vorgang dabei ist leicht zu verstehen: das Eisen entzieht bei der hohen Temperatur dem Wasser seinen Sauerstoff, indem es sich selbst oxydirt, und der Wasserstoff wird dadurch frei. Die erste Partie des entweichenden Gases enthält die Luft, mit welcher der Apparat anfänglich erfüllt war, und man muss die ersten Producte desshalb entweichen lassen, um ein reines Gas zu erhalten. Handelt es sich um Darstellung von wasserfreiem Gas, so muss man es durch eine Röhre, die mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt ist, leiten und dann über Quecksilber aufsammeln. Gewöhnlich bedient man sich im Laboratorium einer einfacheren Darstellungsweise. Man giebt 60—100 Gramme granulirtes Zink in eine Flasche A (Fig. 7), die ungefähr einen Liter fasst; dazu $^1/_3$—$^1/_2$ Liter Wasser. In dem einen

Tubulus der Flasche befestigt man mittelst eines Korkes oder Kautschukstöpsels ein Trichterrohr b, welches bis auf den Boden der Flasche reicht, in dem andern Tubulus ein viermal rechtwinklig gebogenes Entbindungsrohr c, dessen anderes Ende in einer mit Wasser angefüllten Wasserwanne E unter dem Niveau der Flüssigkeit mündet. Ueber diese Mündung ist auf einem Steg ein mit Wasser gefülltes Gefäss D umgestülpt. Ist der Apparat in dieser Weise vorbereitet, so giesst man durch die Röhre b vorsichtig in kleinen Partieen concentrirte Schwefelsäure zu, welche sofort eine lebhafte Gasentwicklung hervorruft. Diese Gasentwicklung kann, wenn man zu viel Schwefelsäure auf einmal zugiesst, so stark werden, dass die Flüssigkeit aus A übersteigt. Bei regelmässiger Entwicklung entweicht der Wasserstoff durch die Entbindungsröhre c und sammelt sich in D an. Auch hier enthalten die ersten Partien des entweichenden Gases die Luft, die in dem Apparat sich befand, und müssen beseitigt werden. Doch auch dann ist das Wasserstoffgas, aus gewöhnlichem Zink und gewöhnlicher Schwefelsäure bereitet, niemals ganz rein, was sofort daran zu erkennen ist, dass dieses Gas einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch besitzt, während reines Wasserstoffgas vollkommen geruchlos ist. Dieser Geruch rührt von Beimengungen verschiedener Art her, namentlich von Kohlenwasserstoffen, die sich aus dem kohlehaltigen Zink bilden, ferner von Arsenwasserstoff und von Schwefelwasserstoff, welche ihre Entstehung arsen- oder schwefelhaltigem Zink, wohl auch arsenhaltiger Schwefelsäure verdanken.

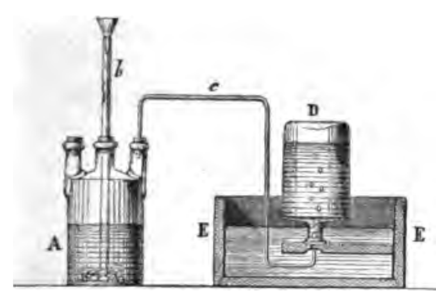


Fig. 7.

Man kann den Wasserstoff von diesen Verunreinigungen dadurch befreien, dass man ihn, ehe man ihn aufsammelt, zuerst durch eine Röhre, die mit Bimssteinstücken angefüllt ist, welche mit concentrirter Kalilauge getränkt sind, dann durch eine ebensolche Röhre, deren Bimssteinstücke mit Sublimatlösung getränkt sind, leitet. Durch Berührung mit der Kalilauge und der Sublimatlösung werden die verunreinigenden Gase zurückgehalten. Will man das Gas trocken haben, so muss man es durch eine dritte Röhre, mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt, leiten. Statt der Chlorcalciumröhre kann man auch eine Röhre nehmen, in der sich Bimssteinstücke, mit concentrirter Schwefelsäure getränkt, befinden. Die Schwefelsäure hält

ebenso wie das Chlorcalcium das Wasser zurück. Man muss das Gas dann selbstverständlich über Quecksilber aufsammeln oder kann es auch direct in die Apparate leiten, in welchen es in Wirksamkeit treten soll. Der Gasometer, der auf Seite 29 beschrieben ist, eignet sich ebenso wie für Sauerstoff zum Aufbewahren von Wasserstoff. Derselbe kann von diesem Gasometer aus beliebig in Flaschen oder Cylinder gefüllt, oder auch in regelmässigem Strom an seinen Bestimmungsort geleitet werden.

Der Prozess, der hiebei verläuft, ist folgender: das Zink entzieht bei Gegenwart der Schwefelsäure dem Wasser den Sauerstoff, indem es sich damit zu Zinkoxyd vereinigt, während dieses letztere wiederum mit einem Theil der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd zusammentritt.

Die Quantitäten der Stoffe, die hiebei in Wirksamkeit treten, ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Angewandte Stoffe:		Producte:		
1 Mol. Wasser . . .	9	1 At. Wasserstoff		1
1 „ Schwefelsäure	40	1 Mol. Schwefels. }	1 Mol. schwefelsaures	
1 At. Zink	32,5	1 „ Zinkoxyd }	Zinkoxyd	80,5
	81,5			81,5

In dieser Zusammenstellung ist das Wasser, welches man in grossem Ueberschuss zusetzen muss, damit sich das gebildete schwefelsaure Zinkoxyd darin auflösen kann, ebenso die überschüssige Schwefelsäure, die noch in der Flüssigkeit enthalten ist, wenn sie mit Zink keinen Wasserstoff mehr entwickelt, nicht mitgerechnet.

Noch leichter erhält man das Wasserstoffgas in einem Apparat, in welchem sich die Gasentwicklung je nach der Gasmenge, die verbraucht wird, von selbst regulirt. Ein solcher Apparat ist in Fig. 8 abgebildet. Die wesentlichen Theile des Apparates sind zwei Glasgefässe. Das eine derselben A hat seitlich einen Tubulus b, der in einem Hahn B endigt. Diese Flasche A ist zu drei Viertheilen mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) angefüllt. In den Hals derselben passt eine grosse Glaskugel, die nach unten in eine lange, nach unten zu sich verengende Glasröhre endigt, welche in den Hals der Flasche eingeschliffen ist, denselben hermetisch schliesst und bis beinahe auf den Boden der Flasche reicht. An dem unteren Theil dieses Glasrohrs ist ein dicker Zinkring d befestigt, der durch einen Kork an der untersten Spitze des Rohres festgehalten wird.

Sowie das Zink in die Säure eintaucht, entwickelt sich Wasserstoffgas, sammelt sich in dem oberen Theil der Flasche an, drückt die

Flüssigkeit in die Kugel C, aus welcher die Luft durch den Hals entweicht, indem der Stöpsel H nur lose aufgelegt wird.

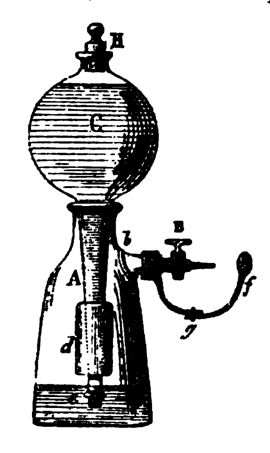


Fig. 8.

In dem Maasse, als die Flüssigkeit in den Ballon C gedrückt wird, sinkt das Niveau derselben in der Flasche; ist es bis ungefähr e gesunken, so fällt das Niveau weiter nicht mehr, weil dann die Säure ausser Berührung mit dem Zinkcylinder d getreten ·ist, sich also kein Wasserstoffgas mehr entwickeln kann. Oeffnet man dann aber den Hahn B, so drückt die Flüssigkeit, welche vorher durch das entwickelte Wasserstoffgas, das nirgends entweichen konnte, nach C gehoben worden war, das Gas durch den Hahn B heraus, von wo dasselbe weiter geleitet werden kann. In dem Maasse, als durch B Gas entweicht, sinkt die Flüssigkeit wieder aus C nach A zurück und dem entsprechend steigt auch das Niveau derselben in A, bis es wieder in Berührung mit dem Zinkcylinder d gelangt und damit so lange Wasserstoff entwickelt, als man den Hahn B geöffnet lässt. Sowie man aber diesen wieder schliesst, drückt das sich entwickelnde Wasserstoffgas die Flüssigkeit von Neuem so lange in die Glaskugel C, bis die Säure ausser Berührung mit dem Zink gekommen ist, d. h. bis die Gasentwicklung aufhört.

Zur Darstellung des Wasserstoffs im Grossen, so z. B. bei der Anilinfabrikation, wobei grosse Massen nascirenden Wasserstoffs zur Wirkung kommen, und ähnlichen Zwecken, bedient man sich zweckmässig der rohen Essigsäure mit Eisenabfällen. Die Wirkung der Essigsäure auf Eisen ist ganz analog der der Schwefelsäure auf das Zink, es zerlegt das Eisen das Wasser, welches die Essigsäure enthält, indem es sich zu Eisenoxydul oxydirt, welches letztere sich mit Essigsäure wiederum zu essigsaurem Eisenoxydul vereinigt.

Ebenso kann man Wasserstoff auch entwickeln, wenn man Zink oder Eisen mit Kali- oder Natronlauge in Berührung bringt.

5. Anwendung.

DOEBEREINER'sches Feuerzeug. — Aus einem Apparat ähnlicher Construction, wie der unter Fig. 8 abgebildete, kann man das Wasserstoffgas durch den Hahn B direct auf einen Platinschwamm f leiten, der durch Platindraht an dem Halter g befestigt ist. Dieser Halter hat bei g ein Gelenk, welches ermöglicht, den Platinschwamm, wenn er nicht gebraucht wird, auf die Seite zu schieben. Befindet sich

aber der Platinschwamm in gerader Richtung vor dem Hahn B und öffnet man diesen, so strömt das Wasserstoffgas auf denselben, und indem durch die Berührung mit dem feinvertheilten Platin das letztere in's Glühen kommt, entzündet sich das Wasserstoffgas von selbst.

Ein Löthkolben von DESBASSAYNS DE RICHEMOND besteht in einem Apparat ganz ähnlicher Construction, nur dass derselbe aus innen mit Blei ausgefüttertem Kupferblech angefertigt ist und dass Vorrichtungen angebracht sind, die es ermöglichen, das Zink leicht zu ersetzen, sowie die gebildete Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd zu entfernen und frische Schwefelsäure dafür in den Apparat zu geben. Dieser Apparat giebt eine sehr constante Flamme, welche mit Vortheil zum Löthen des Blei's mit sich selbst, wie es z. B. an den dicken Bleiplatten der Schwefelsäurekammern vorkommt, zu verwenden ist.

Knallgasgebläse. Wenn man aus zwei Gasometern ein Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Wasserstoff in einen MAUGHAM'schen Hahn zusammenleitet und das Gemisch an der aus Platin bestehenden Spitze des Hahns entzündet, so erzielt man eine Flamme von äusserst hoher Temperatur. Indem man in diese Flamme ein Stückchen Kreide bringt, wird es zur Weissgluth erhitzt und verbreitet dabei ein fast ebenso helles Licht, als das electrische (siehe den Artikel Kohlenstoff).

Man bedient sich dieses intensiven Lichtes (DRUMOND'sches oder Hydrooxygenlicht) zum Beleuchten von microscopischen Objecten u. a.

Reducirtes Kupfer. Um Kupferabfälle wieder in reines metallisches Kupfer überzuführen, werden dieselben zur Verbrennung der in Form von Schmutz anhaftenden organischen Substanz zunächst an der Luft zum Rothglühen erhitzt und dann in ein Porzellanrohr, besser in ein Rohr aus Kupfer gebracht. Durch dieses wird ein Strom getrockneten Wasserstoffgases geleitet, während das Rohr über Gas oder Kohlen zur Rothgluth erhitzt wird. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des rothglühenden Kupferoxydes, das sich beim Glühen des Kupfers an der Luft gebildet hat, und es entsteht Wasser, welches an dem anderen Ende der Röhre entweicht. Sobald sich kein Wasser mehr bildet, ein Zeichen, dass alles Kupferoxyd reducirt ist, entfernt man das Feuer, lässt die Röhre erkalten, indem man während des Erkaltens fortwährend Wasserstoff über das reducirte Kupfer streichen lässt. Würde man zugleich mit Hinwegnahme des Feuers den Wasserstoff absperren, so träte Luft zu dem noch heissen Kupfer und es würde sich von Neuem mit einer Kupferoxydschicht überziehen.

Luftballons. Die ersten Luftballons, die darauf beruhten, dass der aus einer sehr leichten Umhüllung bestehende Ballon durch erhitzte Luft gehoben wurde, hatten wegen der ungleichmässigen Erhitzung der

Luft eine sehr unregelmässige, unsichere Bewegung. Erst nachdem man zur Füllung der Ballons Gase in Anwendung brachte, die wesentlich leichter sind als die atmosphärische Luft, war es möglich, eine gleichmässigere Bewegung zu erzielen.

Man verwandte dazu anfänglich Wasserstoffgas, welches aus Eisen und einer verdünnten Säure entwickelt wurde. Zur Füllung eines Ballons von 500$^{\text{km.}}$ Inhalt nimmt man 1500 Kilogramme möglichst wenig oxydirte Eisenabfälle, 15000 Kilogramme Wasser und 2500 Kilogramme Schwefelsäure. Man erhält nebenbei eine Lösung, aus der man durch Eindampfen, Auskrystallisiren und Trocknen des Produktes noch ungefähr 7500 Kilogramme Eisenvitriol gewinnen kann.

Nimmt man an, 1$^{\text{km.}}$ Wasserstoff wiege 89,6 Gramme, 1$^{\text{km.}}$ atmosphärische Luft 1293 Gramme, so ist die hebende Kraft, die ein Kubikmeter des mit Wasserstoffgas gefüllten Ballons bewirkt, gleich 1203,4 Grammen. Ist diese Gesammtdifferenz des Wasserstoffgewichtes und des Gewichtes desselben Volumens atmosphärischer Luft grösser als das Gewicht des Ueberzuges und der übrigen festen Theile des Ballons, so steigt der Ballon in die Höhe und er steigt um so rascher, je grösser jene Differenz im Verhältniss zu dem Gewicht der Ballonumhüllung etc. ist.

In neuerer Zeit verwendet man zur Füllung der Ballons vielfach das Leuchtgas, welches ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen ist. Da dasselbe aber ungefähr sechsmal schwerer ist als das Wasserstoffgas, so müssen die Ballons, die mit Leuchtgas gefüllt werden sollen, weit grösser gemacht werden.

Ebenso wie die grossen Luftballons kann man die kleinen Ballons, deren Umhüllung aus Goldschlägerhaut oder aus ganz dünnem Kautschuk besteht und die in den verschiedensten Formen: kugelförmig, eiförmig, in Form verschiedener Thiere etc. im Handel zu haben sind, mit Wasserstoffgas füllen. Wenn diese immer nur eine bestimmte Zeit lang in der Luft sich schwebend erhalten, so rührt dies daher, dass durch die Membrane, sowie auch durch die Kautschukwandung hindurch Diffusion stattfindet, es tritt allmälig der Wasserstoff heraus und in dem Maasse sinkt der Ballon.

Wasser.

1. Geschichtliches. 2. Zusammensetzung. 3. Vorkommen in der Natur. 4. Eigenschaften. 5. Reinigung des Wassers. 6. Anwendung.

1. Geschichtliches.

THALES hielt das Wasser für den Urstoff, das Element, aus dem alle übrigen Stoffe zusammengesetzt sind, und auch später wurde das Wasser noch für ein Element gehalten, indem es eines der vier Aristotelischen Elemente: Wasser, Feuer, Luft und Erde, bildete. Sehr lange Zeit war man auch der Ansicht, das Wasser könne durch Wärme in erdige, also feste Stoffe übergeführt werden. CAVENDISH war der erste, welcher erkannte, dass das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht.

2. Zusammensetzung.

Das Wasser besteht aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, das Aequivalentgewicht des Wassers ist 9, sein Molekulargewicht 18. Dem Volumen nach besteht dasselbe aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff, was leicht dadurch bewiesen werden kann, dass, wenn man 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff in einem Gefäss zusammengiebt und verpufft, alles Gas verschwindet und blos Wasser entsteht, oder auch dadurch, dass man das Wasser electrolytisch zerlegt und die entweichenden Gase aufsammelt. Es entstehen dabei genau 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff.

3. Vorkommen in der Natur.

Das Wasser ist in allen drei Agregatformen als festes, flüssiges und gasförmiges Wasser in der Natur verbreitet. In fester Form kennen wir dasselbe als Eis, Schnee und Hagel; flüssiges Wasser kommt in der Natur vor als Seewasser, Flusswasser, Quellwasser, Mineralwasser, Regenwasser etc., und ausser in reiner Gasform findet sich das Wasser auch noch als Wasserdampf, einem eigenthümlichen Zwischenstadium des gasförmigen und flüssigen Zustandes desselben.

Unsere atmosphärische Luft enthält schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Quantitäten Wassergas oder Wasserdampf. Die Menge derselben wechselt mit der Temperatur der Luft und mit der Richtung des Windes. Im Durchschnitt kann man auf 100 Gewichttheile Luft 0,8 Gewichttheile Wasser annehmen. Dieses Wasser ist ein sehr nothwendiger Bestandtheil der Luft, denn Thiere sowohl wie Pflanzen können in absolut trockener Luft nicht leben. Dasselbe wird durch bestimmte Veränderungen in der Temperatur unserer Atmosphäre theilweise oder ganz condensirt und hat dann die Benennungen: Wolken, Nebel, Regen, Schnee, Hagel, Reif.

Wasser findet sich ferner in beträchtlicher Menge chemisch gebunden im Mineralreich als Hydrat- und Krystallwasser. Es bildet einen Hauptbestandtheil aller in der Natur sich findenden organischen Gebilde. In den weichen Organen der Thiere ist meist über $^3/_4$ ihres Gewichtes Wasser, in jungen Pflanzentheilen 80—90 %, ja es giebt Pflanzen, welche bis zu 95 % Wasser enthalten. Die dicksten Stämme grosser Bäume enthalten zu der Zeit, in welcher sie abgeschnitten werden, immer noch 45—55 % Wasser.

Die in der Natur sich vorfindenden Wasser sind niemals chemisch rein, denn sie sind immer mit anderen Stoffen in Berührung, von welchen sie mehr oder weniger grosse Quantitäten in sich aufgelöst enthalten.

Das Regenwasser oder Schneewasser ist meist blos durch die Gase, die in der atmosphärischen Luft enthalten sind, verunreinigt. Nur das zu Anfang des Regens niederfallende Wasser enthält den Staub, der in bewegter Luft sich immer findet.

Dieses Regen- oder Schneewasser wird zum Theil durch die Porosität des Bodens festgehalten und übermittelt den Wurzeln der Pflanzen die zu ihrer Ernährung nöthigen Bestandtheile des Bodens, zum Theil sickert es in die Erde und sättigt sich dabei mit den löslichen Bestandtheilen der Erdschichten, welche es passirt. Es sammelt sich wieder in den Quellen der Bäche und Flüsse, durch welche letzteren es in das Meer geführt wird. Hier und zum Theil von der nassen Oberfläche des Festlandes wird es durch die Wärme der Erde und der Sonne wieder verdampft, und indem das verdampfte Wasser in hohe, kältere Luftregionen gelangt, verdichtet es sich von Neuem und fällt als Regen etc. wieder auf die Erde.

Das Brunnenwasser ist Wasser, welches sich über einer undurchdringlichen Erdschicht, meistens Thon, ansammelt. Wir nennen dieses Wasser hart, wenn es grosse Quantitäten kohlensauren Kalk und schwefelsauren Kalk aufgelöst enthält. Diese beiden Salze sind hauptsächlich

in Lösung erhalten durch Kohlensäure, denn namentlich kohlensaurer Kalk löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser, indem sich dabei doppelt kohlensaurer Kalk bildet, viel mehr auf, als in von Kohlensäure freiem Wasser. Wird aber ein derartiges Wasser zum Sieden gebracht, gekocht, so entweicht die lösende Kohlensäure und der kohlensaure Kalk scheidet sich in fester Form ab, das Wasser wird trübe. Ebenso scheiden sich alle übrigen im Wasser gelösten Salze in fester Form, und je schwerer löslich sie sind, um so eher ab, wenn man das Wasser verdampft, es bildet sich der Kesselstein.

Das Quellwasser ist im Wesentlichen dasselbe wie das Brunnenwasser, nur dass dasselbe, indem es über geneigte, undurchdringliche Schichten der Berge herabfliesst, an tieferen Stellen von selbst einen Ausweg findet und an die Erdoberfläche tritt.

Das Flusswasser, welches aus dem häufig harten Quellwasser entsteht, ist meistens weich, d. h. es enthält nur noch wenig Kalksalze, namentlich kohlensauren und schwefelsauren Kalk gelöst. Es rührt dies daher, dass das Quellwasser bei langer Berührung mit atmosphärischer Luft seine Kohlensäure zum grossen Theil verliert und in Folge dessen seinen kohlensauren Kalk mit geringen Mengen von schwefelsaurem Kalk absetzt. Aus demselben Grunde schmeckt das Flusswasser matt gegenüber dem so erfrischend schmeckenden Quellwasser und Brunnenwasser, welche die Kohlensäure noch enthalten.

Die Mineralwässer sind Quellwässer, welche es bestimmten in ihnen gelösten Stoffen verdanken, dass sie als Heilmittel verwendet werden. So enthalten die Schwefelwässer Schwefelwasserstoff, die Säuerlinge Kohlensäure, die Bitterwässer schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Natron etc.

Es giebt ausserdem Mineralwässer, welche ihre Wirkung einer höheren Temperatur verdanken, mit der sie zu Tage treten. Diese werden Thermen genannt. Die Therme von Carlsbad hat eine Temperatur von 74° C., die von Baden-Baden 71½° C., Wiesbaden 70° C., Teplitz 49½° C., Vichy 45½° C.

Das Meerwasser unterscheidet sich von den gewöhnlichen Trinkwässern durch seinen hohen Salzgehalt. Es enthält über 3½ pCt. Salze, unter diesen vorwiegend Kochsalz, gelöst.

4. Eigenschaften.

In chemisch reinem Zustande ist das Wasser in dünnen Schichten farblos, in dicken erscheint es schwach grünblau gefärbt. Es ist geruchlos und geschmacklos, hat bei + 4° C. seine grösste Dichte, bietet also von den meisten übrigen flüssigen Stoffen, die mit abnehmender

Temperatur bis zum festen Agregatzustand immer dichter werden, eine Ausnahme. Auf 0° abgekühlt erstarrt es zu Eis. Von dem Augenblick an, in welchem sich in dem Wasser erst einige Eiskrystalle abgeschieden haben, sinkt die Temperatur des flüssig gebliebenen Wassers trotz starker Abkühlung von aussen nicht unter 0°, bis das letzte flüssige Wasser in Eis übergegangen ist. Und umgekehrt steigt die Temperatur des Wassers, in welchem noch festes Eis sich befindet, beim Erwärmen so lange nicht über 0°, als bis das letzte Stückchen Eis geschmolzen ist. Unter besonderen Umständen ist es möglich, das Wasser auch unter 0° flüssig zu erhalten. Wenn man dasselbe vollkommen ruhig in einem Gefäss langsam unter 0° abkühlt, so bleibt es unter Umständen bis zu — 12° C. flüssig. Sowie man dieses stark abgekühlte Wasser bewegt, erstarrt es in seiner ganzen Masse plötzlich zu einem Eisklumpen.

Die weiter oben schon angeführte Thatsache, dass das Wasser bei + 4° C. seine grösste Dichte hat, dass es sich demnach, indem es in Eis übergeht, wiederum ausdehnt, ist für die Beschaffenheit der obersten Schicht unserer Erdkruste von höchster Bedeutung. Die Verwitterung der festen Gesteine beruht zum Theil auf dieser Eigenschaft des Wassers, denn indem dasselbe die Poren und Risse derartiger Gesteine gleichsam wie einen Schwamm durchdringt, sprengt es dadurch, dass es zu Eis wird und sich ausdehnt, die festesten Felsblöcke auseinander. So lange das gebildete Eis noch als Kitt dient, bleiben die gebildeten Bruchstücke noch beisammen, sowie aber Thauwetter eintritt, das Eis schmilzt, zerfallen dieselben.

Wegen dieser grossen Gewalt, mit der das Wasser beim Uebergang in Eis sich ausdehnt, darf man auch die stärksten Gefässe, die aus sprödem Material verfertigt sind, nicht mit Wasser gefüllt in der Kälte stehen lassen, denn das sich bildende Eis würde dieselben immer zersprengen.

Wenn das Eis einen grösseren Raum einnimmt als dasselbe Gewicht Wasser, so folgt daraus, dass das Eis specifisch leichter ist als das Wasser. In der That schwimmt das Eis auf dem Wasser, eine Thatsache, die ebenfalls von hoher Bedeutung ist. Wäre das Eis schwerer als Wasser, so würde es von der Oberfläche der Bäche, Flüsse, Seeen etc., auf welchen es sich bei Winterkälte bildet, zu Boden sinken, es bildete sich eine neue Eisdecke, die zu Boden sänke und so fort, und es würden in Folge dessen die Bäche, die Flüsse, die Seeen etc. sehr rasch vollständig ausfrieren. Da es aber leichter ist als Wasser, bildet es über dem darunter sich befindenden Wasser eine schützende Decke.

Die Krystallform, welcher die Eiskrystalle angehören, ist, da diese

meist sehr unvollkommen ausgebildet sind, schwer zu ermitteln. Am besten lässt sich noch an den Eisblumen, die sich des Winters an unsern Fensterscheiben bilden, und an den Schneeflocken nachweisen, dass die Eiskrystalle sechsseitige Säulen bilden.

Bei einer Temperatur von 100° C. und dem normalen Luftdruck von 760mm. Quecksilber beginnt das Wasser zu sieden, wobei es unter Aufwallen, Kochen, in Gasform übergeht. Der Punkt, bei welchem das Wasser in's Sieden geräth, liegt um so niedriger, je geringer der Druck ist, der auf der Oberfläche des Wassers lastet. Da nun auf Bergen der Luftdruck geringer ist als in den Thälern oder Tiefebenen, siedet das Wasser auf hohen Bergen bei viel niedrigerer Temperatur. Auf dem Montblanc z. B., wo der Luftdruck nur noch 423,7mm. Quecksilber beträgt, siedet das Wasser schon bei 84,4° C. Im luftleeren Raum siedet es schon bei 0°. Vermöge seiner Tension nimmt das Wasser schon unter seinem Siedepunkt Gasgestalt an und verbreitet sich durch Verdunstung in Räumen, die mit gegen das Wassergas indifferenten Gasen angefüllt sind. Diese Tension ist der Grund, wesshalb in unsrer Atmosphäre immer Wasser in Gas- oder Dampfform enthalten ist. Die Verdunstung des Wassers ist um so beträchtlicher, je grösser seine Oberfläche und je höher seine Temperatur und die Temperatur der Umgebung ist. So kann kalte mit Wassergas gesättigte Luft ein neues Quantum Wassergas aufnehmen, wenn man sie erwärmt, und umgekehrt scheidet warme mit Wassergas gesättigte Luft Wasser in flüssiger Form ab, wenn man sie abkühlt. Daher kommt es, dass kalte Gegenstände, wenn man sie mit wärmerer Luft in Berührung bringt, z. B. Brillengläser, mit welchen man bei Winterkälte aus dem Freien in warme Zimmer kommt, Fensterscheiben geheizter Räume etc., sich mit Wasser oder Eis beschlagen.

Gewisse Stoffe, wie z. B. das Chlorcalcium, das Chlormagnesium, trockenes kohlensaures Kali, concentrirte Schwefelsäure etc., haben die Eigenschaft, feuchter Luft das Wasser zu entziehen, indem die festen Stoffe dabei sich meist in dem aufgenommenen Wasser auflösen, flüssig werden. Man nennt diese Stoffe hygroscopische oder zerfliessliche. Andere Stoffe dagegen, welche bei ihrer Krystallisation viel Wasser aufgenommen haben, wie z. B. das schwefelsaure und das kohlensaure Natron, das phosphorsaure Natron, geben einen Theil ihres Wassers, wenn sie an der Luft liegen, sehr rasch ab, sie verlieren dabei ihre Krystallform, zerfallen in Pulver. Es sind dies die verwitternden Stoffe.

Das Wasser ist ein allgemeines Auflösungsmittel. Von einem und demselben festen Stoff löst sich in der Regel um so mehr in demselben

Quantum Wasser auf, je höher die Temperatur des letzteren ist. Es giebt jedoch auch Substanzen, wie z. B. das Glaubersalz, deren Löslichkeit in Wasser nur bis zu einem bestimmten Temperaturgrad steigt, bei weiterer Erhöhung der Temperatur dagegen wieder abnimmt. In Folge der meist grösseren Löslichkeit der Stoffe bei höherer Temperatur setzen Lösungen, die in der Wärme mit einem Salze gesättigt worden sind, beim Erkalten wieder feste Substanz meist in Krystallform ab; denn das Wasser von der niedrigen Temperatur ist nicht im Stande, dasselbe Quantum Salz zu lösen, wie das von höherer Temperatur.

Von einem und demselben gasförmigen Stoffe löst, oder wie man für Gase sagt, absorbirt aber das Wasser, je höher seine Temperatur ist, um so weniger. Ebenso absorbirt das Wasser um so weniger eines Gases, je geringer der Druck ist, mit welchem das Gas auf die Wasseroberfläche drückt.

5. Reinigung des Wassers.

Die Wässer, welche in der Natur sich vorfinden, selbst die trinkbaren Wässer der Cisternen, der Quellen, Brunnen und Bäche sind niemals chemisch rein, sie enthalten immer eine Reihe fremder Stoffe aufgelöst. Diese letzteren sind verschiedene Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure), Salze (kohlensaure und schwefelsaure Verbindungen des Kalks und der Magnesia, Chlorverbindungen des Kaliums, Natriums und Magnesiums), endlich geringe Mengen organischer Substanzen, sowie meist etwas Kieselsäure etc.

Umstehend findet sich eine Zusammenstellung von Analysen verschiedener Wässer.

Die Härte des Wassers kann auf sehr einfache Weise bestimmt werden. Dieselbe ist abhängig von dem Gehalt des Wassers an Salzen des Kalks und der Magnesia; je mehr von diesen letzteren im Wasser gelöst sind, desto härter ist dasselbe. In einer Flüssigkeit, die Kalk- und Magnesiasalze enthält, ensteht auf Zusatz von Seifenlösung beim Umschütteln erst dann ein bleibender Schaum, wenn durch die hinzugesetzte Seife aller Kalk und alle Magnesia gefüllt und ein kleiner Ueberschuss von Seifenlösung zugesetzt worden ist. Wird die ganze vorhandene Menge des Kalkes und der Magnesia in kohlensaure Salze verwandelt, dadurch dass man kohlensaures Natron zusetzt, so ist das zur Schaumbildung erforderliche Volumen der Seifenlösung proportional dem Gehalt an den genannten Salzen. Ihre Menge kann demnach in Wässern mit einer Seifenlösung bestimmt werden, die mit einer Kalklösung von bekanntem Gehalt titrirt worden ist.

Wasser-

	Rhein		Seine	
	bei Arnheim.	b. Strassburg.	oberhalb Paris.	unterhalb Paris.
Sauerstoff	unbestimmt	0,0074	0,003	0,003
Stickstoff		0,0159		
Kohlensäure		0,0076	0,013	0,014
Summe der Gase im Liter	—	0,0309	0,016	0,017
Kohlensaurer Kalk	0,0875	0,1356	* 0,092	* 0,160
Kohlens. Bittererde	0,0029	0,0051	* 0,039	* 0,049
Kohlens. Kali	0,0029	—	—	—
Kohlens. Natron	—	—	—	—
	(0,0065 MgO)			
Schwefels. Kalk	0,0199	0,0147	0,020	0,040
Schwefels. Bittererde	0,0064	—	0,010	0,030
Schwefels. Natron	—	0,0135		
Schwefels. Kali	—	—	—	—
	(0,0036 NaO)			
Chlorcalcium	—	—	0,010	0,032
Chlormagnesium	—	—		
Chlornatrium	0,0183	0,0020		
Chlorkalium	—	—	—	—
Salpeters. Kalk	—	—	—	—
Salpeters. Bittererde	—	—	—	—
Salpeters. Kali	—	0,0038	Spur	deutliche Spur
Salpeters. Natron				
	(0,0080 KO,SiO²)			
Kieselsäure	0,0019	0,0488	0,008	0,024
Thonerde	0,0014	0,0025		
Eisenoxyd		0,0058		
Organische Stoffe	—	—	Spur	sehr merkl. Spur
Summe der festen Bestandtheile in Grammen, die im Liter enthalten sind	0,1593	0,2318	0,179	0,335

† aus BOLLEY: chem. Technologie des Wassers.

* im Original als doppelt kohlensaure Salze angeführt.

Analysen. †)

Rhone	Themse		Spree	Grenoble	Grenelle
Genf.	Twickenham.	Thames Ditton.	Berlin.	Wasser-leitung.	Artes. Brunnen, 548 m. tief.
0,0080	unbest.	unbest.	unbestimmt	unbestimmt	0,0036
0,0184					0,0130
0,0084	0,0051				0,0015
0,0348	—	—	—	—	0,0181
0,0789	0,18227	0,16800	0,065	0,180	0,0680
0,0049	0,01467	0,01800	0,009	—	0,0142
—	—	—	—	—	0,0296
—	—	—	—	—	—
0,0466	0,00644	0,04370	—	—	—
0,0063	—	—	—	0,031	—
0,0074	0,02857	—	0,006	—	—
—	0,00954	0,00243	0,006	—	0,0120
—	0,02500	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,0017	—	0,01570	0,012	0,003	—
—	—	0,00957	—	—	0,0109
		Spur Ammoniak.			
—	—	0,00380	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,0085	—	—	0,003	—	—
0,0238	0,00390	0,00880	0,013	0,002	0,0057
0,0039	—	**0,00140			—
	—				—
—	0,04971	0,03270	—	—	0,0026
0,1820	0,32010	0,30410	0,114	0,216	0,1430

** mit Spur von Phosphorsäure.

Die dazu erforderlichen Flüssigkeiten sind:

1) Eine Gypslösung, die in 100 C.C. 12,8 Milligr. Kalk enthält.
2) Eine weingeistige Lösung von Natronölseife.

Es werden zu diesem Zwecke 30 Grm. stark ausgetrockneter, noch etwa 12 pC. Wasser haltender Natronölseife in 3 Liter Alkohol von 86 p.C. gelöst und die trübe Lösung filtrirt. 200 Grm. dieser Flüssigkeit werden mit 150 Grm. Wasser und dann mit 130 Grm. Weingeist von 48 pC. gemischt. Um dieser Lösung genau die erforderliche Stärke zu geben, bringt man 100 C.C. der Gypslösung in eine 400 C.C. fassende, mit eingeriebenem Stöpsel versehene Glasflasche, setzt 4 C.C. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron und alsdann die Seifenlösung allmälig und unter öfterem Umschütteln der Flasche hinzu. Sobald die Schaumbildung beginnt, ist die Lösung nur noch tropfenweise zuzufügen und jedesmal kräftig umzuschütteln, bis ein 5 Minuten lang bleibender dichter Schaum entsteht, der auch durch bloses Schütteln wieder zum Vorschein kommt, wenn er in der Ruhe verschwunden ist. Man liest die Zahl der verbrauchten C.C. Seifenlösung ab und verdünnt dann mit Weingeist von 48 pC. so weit, dass 100 C.C. der Gypslösung genau 32 C.C. Seifenlösung erfordern.

Die Prüfung der Wässer nach diesem Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt. Man bringt 100 C.C. des zu untersuchenden Wassers in die vorhin beschriebene Schüttelflasche von 400 C.C. Inhalt, setzt 4 C.C. der kohlensauren Natronlösung hinzu und schüttelt unter allmäligem Zusatz der Seifenlösung stark um, bis Schaumbildung eintritt. Je 2 C.C. der titrirten Seifenlösung, die für 100 C.C. des Wassers bis zur Schaumbildung erfordert werden, entsprechen einem Härtegrad (Clark), d. h. sie zeigen 0,8 Milligr. Kalk an. Wasser von 16 Härtegraden enthält demnach $16 \times 0{,}8 = 12{,}8$ Milligr. Kalk in 100 C.C. und erfordert für dieses Volumen 32 C.C. der normalen Seifenlösung, wie die Gypslösung selbst.

Falls mehr als 32 C.C. Seifenlösung nothwendig waren, muss man, da für sehr harte Wässer das Resultat ungenau wird, das zu untersuchende Wasser vorher auf das 2- oder 3fache verdünnen. (Will, Anleitg. zur chem. Analyse.)

Im Haushalt, sowie in der Technik verwendet man vorwiegend Quellwasser, Brunnenwasser, Flusswasser und in wasserarmen Gegenden das in Cisternen gesammelte Regenwasser.

Bei Beurtheilung der Güte eines Wassers berücksichtigt man seine Härte, seine Temperatur und seine Reinheit. Dann ist es von Wichtigkeit, zu constatiren, ob die Härte des Wassers vorwiegend bedingt ist durch die kohlensauren Salze des Kalks und der Magnesia oder vor-

wiegend durch die schwefelsauren oder die Chlorverbindungen. Lässt man ein Wasser, dessen Härte blos durch die kohlensauren Salze bedingt ist, einige Zeit an der Luft stehen, so dass dieser eine grosse Oberfläche dargeboten ist, so fällt dadurch, dass das Wasser seine Kohlensäure zum Theil abgiebt, der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia in fester Form zu Boden und das Wasser wird weich. Ebenso wirkt das Aufkochen. Sind dagegen Kalk und Magnesia an andere Säuren gebunden, so bleibt das betreffende Wasser beim Stehen an der Luft und beim Aufkochen hart. Es erklärt sich hieraus auch, warum es viele Quellwasser giebt, die, wenn sie zu Tage treten, oft sehr hart sind, dagegen weich werden, wenn sie in einem Bach oder einem Fluss einen gewissen Weg zurückgelegt haben. Es ist eben dann die freie Kohlensäure entwichen und die Carbonate (kohlensaure Salze), welche die ursprüngliche Härte des Wassers bedingten, haben sich in Form von Schlamm niedergeschlagen.

An ein gutes Trinkwasser werden folgende Anforderungen gestellt: es sei klar, farblos, kühl, rein, d. h. frei von mechanischen Verunreinigungen als Thon, organischen Stoffen etc., es enthalte geringe Mengen doppelt kohlensauren Kalk und Kochsalz und nicht zu geringe Mengen Stickstoff und Sauerstoff, namentlich aber Kohlensäure gelöst. Kalk und Magnesia an andre Säuren als Kohlensäure gebunden, also z. B. schwefelsaurer Kalk und Chlorcalcium verschlechtern das Wasser.

Gutes Trinkwasser darf im Liter nur 0,1—0,3 Grm. feste, beim Verdampfen zurückbleibende Bestandtheile enthalten und es darf davon ungefähr die Hälfte kohlensaurer Kalk sein. Enthält das Wasser weniger als 0,1 Grm. festen Rückstand, so ist es zu weich und als Trinkwasser weniger geeignet als ein etwas salzreicheres. Aus diesem Grunde eignet sich das Regenwasser nicht zum Trinken. An gasförmigen Stoffen soll 1 Liter Wasser circa 8 C.C. Sauerstoff und 17 C.C. Stickstoff enthalten, ausserdem Kohlensäure in beträchtlicherer Menge.

Als Wasser zu technischen Zwecken wird man im Allgemeinen ein weiches, reines Wasser vorziehen. Zu gewissen Zwecken, so z. B. zum Färben mit gewissen Farben, eignet sich allerdings oft ein hartes Wasser besser. Für andere Zwecke ist es gleichgültig, ob das Wasser hart oder weich ist. Man wird sich z. B. zum Kühlen immer desjenigen Wassers bedienen, welches die niedrigste Temperatur zeigt. Gar nicht eignet sich ein hartes Wasser zum Speisen der Dampfkessel wegen der Bildung des Kesselsteines. Es ist aber auch dabei von grosser Wichtigkeit, an welche Säuren der Kalk gebunden ist, denn kohlensaurer Kalk und Chlorcalcium schaden verhältnissmässig

wenig, weil sie einen nur lockeren, leicht zu entfernenden Kesselstein bilden, während der schwefelsaure Kalk (Gyps), wenn er in einigermassen beträchtlicher Menge vorhanden ist, ein Wasser wegen der Bildung eines sehr harten, festsitzenden Kesselsteines zur Speisung von Dampfkesseln ganz unbrauchbar machen kann, falls nicht ein Reinigungsprozess damit vorgenommen wird.

Als sehr wirksames Mittel zur Vermeidung dieser unangenehmen Wirkung des Gypses hat sich das kohlensaure Natron (Soda) erwiesen. Wenn man für je einen Härtegrad eines gypsreichen Wassers auf je 100 Liter Wasser etwa 5 Grms. krystallisirte Soda oder 2 Grms. calcinirte Soda setzt, so wird dadurch der Gyps in kohlensauren Kalk umgesetzt, welcher blos einen Schlamm, nicht aber einen festen Kesselstein bildet. Chlorbarium wurde zur Zersetzung des Gypses ebenfalls schon vorgeschlagen und es ist nicht zu läugnen, dass man damit ein sehr geeignetes Wasser zum Speisen der Dampfkessel erzielen kann. Es ist aber bis jetzt zu diesem Zwecke noch zu theuer. Salmiak würde sich zu dieser Reinigung von Gyps sehr empfehlen, wenn nicht der Dampf dadurch leicht ammoniakalisch würde, wodurch er zerstörend auf die Maschinentheile und die Leitung einwirken kann. Sehr bewährt haben sich und neuerdings vielfach in Anwendung gebracht sind gerbsäurehaltige Stoffe. Man verwendet als solche Lohbrühe, neuerdings auch Catechu. Will man die Härte des Wassers, um es zum Waschen gebrauchen zu können, beseitigen, so müssen alle gelösten Kalksalze entfernt werden. Es geschieht dies am besten mit Soda, wodurch sämmtlicher Kalk als einfach kohlensaurer Kalk gefällt wird.

Filtration des Wassers. Trübes Wasser kann durch Filtration leicht klar erhalten werden. Da wo man nur trübes Wasser zur Disposition hat, wird dasselbe im Grossen in sogenannten Filtrirbeeten gereinigt. Es sind dies grosse wasserdicht gemauerte Bassins, auf deren Boden zunächst eine Schicht ganz grober Steine, darüber eine Schicht groberen Kieses, über dieser eine Lage feinen Kieses und zu oberst eine Schicht Flusssand liegt. Das Wasser wird von oben zugeleitet, filtrirt durch die verschiedenen Schichten hindurch, klärt sich dabei und sammelt sich in der untersten Schicht an. Von hier hat es einen Ausweg nach in dem Bassin senkrecht stehenden gemauerten Schachten, deren Wände unten, da wo sie zwischen den groben Steinen stehen, durchbrochen sind, so dass nur filtrirtes Wasser in dieselben treten kann. Von hier wird das klare Wasser ausgepumpt und weiter geleitet. Statt gemauerter Schachte hat man auch eiserne Röhren, die unten durchbrochen sind. Da in der obersten Schicht, der Sandschicht,

die meisten Verunreinigungen des Wassers zurückbleiben, muss dieselbe von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Man kann dem Wasser durch Filtration durch gepulverte Kohle nicht blos mechanisch beigemengte Stoffe entziehen, sondern auch eine Reihe solcher, die sich in Lösung befinden, so z. B. übelriechende Gase, faulende organische Stoffe; auch durch organische Substanz gefärbtes Wasser wird durch Kohle vollständig farblos. Im Grossen lässt sich diese Kohlenfiltration desshalb nicht so gut anwenden, weil sich die Kohle sehr rasch mit den aufgenommenen Substanzen so stark sättigt, dass sie unwirksam wird; ja es kann dann kommen, dass eine derartige bei niedriger Temperatur gesättigte Kohle, wenn das filtrirende Wasser mit der umgebenden Luft sich erwärmt, an dieses erwärmte Wasser von den früher absorbirten Stoffen wieder abgiebt. Im Kleinen findet man Kohlenfilter zum Zweck der Reinigung des Wassers dagegen in den verschiedensten Formen vielfach angewendet.

Mittel, das Seewasser durch blose Filtration trinkbar zu machen, kennen wir bis jetzt nicht. Es sind schon vielfache Versuche in dieser Richtung gemacht worden, doch fehlt es bis jetzt an einem billigen Material, welches das Kochsalz zurückhält.

Reinigung des Wassers durch Destillation. Das Wasser, welches in Laboratorien zur Darstellung reiner Präparate und zur chemischen Analyse verwendet wird, muss durch Destillation gewonnen werden, denn alles in der Natur sich findende Wasser ist zu diesen Zwecken zu unrein; auch das künstlich gesammelte Regenwasser enthält Verunreinigungen, Staub, Ammoniaksalze, die aus der Luft herrühren und es zu manchen Zwecken unbrauchbar machen.

Die Reinigung des Wassers durch Destillation ist sehr einfach. Man verwendet dazu möglichst reines, vor allem geruchloses Wasser. Die Apparate, in welchen die Destillation ausgeführt wird, haben verschiedene Form und Einrichtung. Meist besteht der Destillationsapparat aus einer kupfernen Blase, die von unten geheizt wird, so dass das Wasser, welches sich in der Blase befindet, siedet. Die Wasserdämpfe werden durch einen mit der Blase luftdicht verbundenen Aufsatz, den Helm, in einen Kühlapparat geleitet, in welchem die Wasserdämpfe wieder zu Wasser verdichtet werden, welches dann unten abfliesst. Der Kühlapparat besteht meist in einem Schlangenrohr, welches in einem mit Wasser gefüllten Bottich so angebracht ist, dass das Innere des Schlangenrohrs mit dem dasselbe umgebenden Kühlwasser nicht communiciren kann. Der zuerst überdestillirende Theil des Wassers wird verworfen, denn er enthält alle gasförmigen Producte, die in dem Wasser gelöst waren; erst nachdem ungefähr 1/4 des

Wassers abdestillirt ist, sammelt man das Destillat. Es heisst dieses Wasser destillirtes Wasser und es ist, wenn richtig operirt wurde, chemisch rein. Sorgfältig zu vermeiden ist bei dieser Art der Reinigung des Wassers ein zu heftiges Sieden und ein Verdampfen des Wassers in der Blase bis zur Trockne, denn im ersteren Falle würde bei dem starken Aufwallen unreines Wasser aus der Blase in den Condensationsapparat des Dampfes überspritzen, das destillirte Wasser verunreinigen; im letzteren Falle würden die bis zur Trockne gebrachten Salze bei weiterem Erhitzen sich zum Theil zersetzen und gasförmige Producte dabei liefern, die mit in das Destillat gingen. So würde z. B. Chlormagnesium Salzsäure, organische Stoffe je nachdem brenzlichölige oder ammoniakalische Producte liefern.

Destillation des Seewassers. Um aus dem Seewasser reines Wasser zu erhalten, verfährt man in derselben Weise, wie vorhin beschrieben, nur muss hier mit noch grösserer Vorsicht verfahren werden. Das Seewasser enthält ungleich mehr Salze als unsere gewöhnlichen Brunnen- oder Flusswasser aufgelöst, und dieselben bilden beim Verdampfen in der Blase dicke Krusten, die sich auf dem Boden festsetzen. In Folge dessen kann leicht eine Ueberhitzung des Bodens der Blase eintreten, wodurch einerseits Salze zerlegt werden, andererseits die Blase selbst sehr nothleidet.

Kann man aus dem Seewasser durch diese Destillation auf langen Fahrten zur See sich einerseits reines Wasser darstellen, so kann man andererseits aus demselben an den Küsten durch freiwillige Verdunstung in flachen Bassins auch Natronsalze, die für verschiedene Zwecke hohen Werth haben, gewinnen. Namentlich wird an manchen Küstenstrichen Kochsalz aus dem Seewasser gewonnen, indirect, durch Einäschern der Strand- und Seepflanzen, auch Soda.

Die mittlere Zusammensetzung des Seewassers ist folgende:

Wasser		96,470
Chlornatrium (Kochsalz)	2,700	3,530
Chlorkalium	0,020	
Chlormagnesium	0,360	
Schwefelsaurer Kalk (Gyps)	0,140	
Schwefelsaure Magnesia	0,240	
Schwefelsaures Kali	0,005	
Kohlensaure Magnesia und kohlensaurer Kalk	0,004	
Brom- und Jodverbindungen sammt organischer Substanz	0,011	
Kohlensäure und flüchtige organische Stoffe	0,050	

Die Zusammensetzung des Seewassers ist nicht überall gleich. Im

mittelländischen Meer z. B. sind weniger Magnesiasalze enthalten als im Ocean und in grossen Tiefen ist das Seewasser salzreicher als an der Oberfläche.

Sehr variabel ist der Salzgehalt des Wassers je nach der Tiefe im **todten Meer**.

In Folgendem sind die Resultate der Analysen von Terreil zusammengestellt. In der ersten Columne stehen die Bestandtheile des Wassers des todten Meeres an der Oberfläche, in der zweiten die Bestandtheile desselben in einer Tiefe von 1000 Fuss.

1000 Theile Wasser enthalten	im Minimum an der Oberfläche	im Maximum in 1000′ Tiefe
Chlor	17,628	174,985
Brom	0,167	7,093
Schwefelsäure	0,202	0,523
Kohlensäure	Spuren	Spuren
Schwefelwasserstoff	Spuren	Spuren
Magnesium	4,197	41,428
Calcium	2,150	17,269
Natrium	0,885	14,300
Kalium	0,474	4,386
Ammoniak, Thonerde, Eisenoxyd, organische Stoffe	Spuren	Spuren
Silicium	0,006	Spuren
	25,709	259,984
Rückstand durch directe Bestimmung	27,078	278,135
Wasser	972,922	721,865

Man sieht hieraus, dass in einer Tiefe von 1000′ die meisten Salze in 10facher Menge in dem Wasser des todten Meeres gelöst sind als an der Oberfläche.

Die grossen Mengen von Brom und von Kalisalzen, die in dem Wasser des todten Meeres enthalten sind, lassen vermuthen, dass dasselbe in späteren Zeiten einmal auf jene Stoffe verarbeitet wird.

Die Destillation des Seewassers, zu dem Zwecke, dasselbe trinkbar zu machen, hat schon die Aufmerksamkeit vieler Techniker auf sich gezogen. Zuerst beschäftigte sich damit im Jahre 1670 der Engländer Hauton, später 1717 der Franzose Gauthier. Ihre Apparate waren aber noch zu unvollkommen und fanden desshalb keine allgemeine Verwendung. Neuerdings haben Peyre und Rocher einen derartigen Apparat construirt, der allen Anforderungen vollkommen genügt. In dem-

selben wird das Wasser durch Kohlen in der Weise erhitzt, dass die Verbrennungswärme nicht blos benützt wird, um das Wasser aus der Blase überzudestilliren, sondern auch durch passende Kühlapparate Wasser zu erwärmen, das man zum Kochen der Speisen verwendet.

Die zuerst und zuletzt übergehenden Partien des Destillates werden für sich aufgesammelt und können zum Waschen etc. noch sehr gut gebraucht werden. Das dazwischen Uebergehende wird als Trinkwasser verwendet. Dieses wird zum Trinken tauglicher und schmackhafter gemacht dadurch, dass man es in einer Trommel mit Luft, die sich in derselben fortwährend erneuert, peitscht. Das Wasser absorbirt dabei Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure in dem Verhältniss, in welchem diese Gase im Flusswasser enthalten sind. In noch höherem Grade würde man die Güte und die Schmackhaftigkeit dieses Wassers vermehren, wenn man zu 1000 Liter desselben 1 Liter Wasser setzte, welches mit kohlensaurem Kalk und freier Kohlensäure gesättigt ist.

6. Anwendung.

Es giebt keinen Stoff, dessen wir uns in der Haushaltung und der Technik in so grosser Masse bedienen, wie des Wassers. Wir bedienen uns desselben, um die Wärme auf andere Stoffe, die wir mit Vortheil direct nicht erhitzen, zu übertragen, sei es durch Berührung mit dem erwärmten Wasser, sei es durch die Dämpfe desselben. Es wird verwendet zum Reinigen, zum Lösen, zum Umkrystallisiren einer Menge von Stoffen, zum Einleiten und Begünstigen sehr zahlreicher chemischer und physiologischer Prozesse, welche die Gewerbthätigkeit der Menschen in den Fabriken, dem Ackerbau, Gartenbau etc. in Thätigkeit setzen. Das Wasser ist endlich der Stoff, mittelst dessen wir die Wärme in unseren Dampfmaschinen, in Kraft umsetzen.

Bedenken wir alle diese nur ganz allgemein angedeuteten Verwendungen des Wassers, so gelangen wir zu der Ueberzeugung, dass es auf der ganzen Erde keinen Stoff giebt, der für die Menschen von allgemeinerer und höherer Bedeutung wäre als das Wasser.

Wasserstoffsuperoxyd.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften. 2. Darstellung. 3. Anwendung.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das Wasserstoffsuperoxyd enthält die doppelte Menge Sauerstoff wie das Wasser und hat nach den alten Atomgewichten die Zusammensetzung HO^2, nach den neuen HO, das Molekül wahrscheinlich H^2O^2.

Dasselbe ist eine farblose, wasserklare Flüssigkeit, welche sich in ihrem äusseren Aussehen von Wasser durch nichts unterscheidet, in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften davon aber wesentlich verschieden ist. Es hat ein specifisches Gewicht = 1,45, ist also fast 1½ mal so schwer als Wasser und wird bei — 30° C. nicht fest. Beim Erhitzen auf 15—20° C. zersetzt es sich von selbst in Wasser und Sauerstoff, es kann demnach durch Erwärmung nicht in gasförmigen Zustand übergeführt werden, wohl aber kann man dasselbe im luftleeren Raum verdunsten. Es wirkt bleichend auf die Pflanzenfarben ein, auf die Haut gebracht erregt es heftiges Jucken, sein Geschmack ist schrumpfend bitter. In Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich, auch Aether löst beträchtliche Mengen davon auf. Diese ätherische Lösung ist sehr beständig, ja es kann das Wasserstoffsuperoxyd mit den Aetherdämpfen zum Theil überdestillirt werden.

Das Wasserstoffsuperoxyd giebt die Hälfte seines Sauerstoffes leicht an oxydirbare Stoffe ab, es ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Es oxydirt Arsen zu arseniger Säure und Arsensäure, die phosphorige Säure zu Phosphorsäure, Eisenoxydul zu Eisenoxyd etc.

Andererseits kann das Wasserstoffsuperoxyd auch reducirend wirken. Bringt man es z. B. in Berührung mit gewissen leicht reducirbaren Oxyden, wie Goldoxyd, Silberoxyd, Platinoxyd, so tritt Gasentwicklung ein, es entweicht mit dem Sauerstoff des Metalloxydes die Hälfte des Sauerstoffs des Wasserstoffsuperoxydes und es bleibt Wasser und Metall zurück. Ebenso reducirt dasselbe Mangansäure, Chromsäure, Bleisuperoxyd etc. zu niedereren Oxydationsstufen.

Ein noch merkwürdigeres Verhalten zeigt das Wasserstoffsuperoxyd zu gewissen anderen Stoffen. In Berührung mit feinzertheiltem Platin,

Gold, Silber, Mangansuperoxyd und anderen feinzertheilten Stoffen entweicht die Hälfte seines Sauerstoffs unter Erwärmung der Masse, Wasser bleibt zurück und die Körper, welche die Zersetzungen hervorgerufen haben, erleiden keine Veränderung. Berzelius hat diese Erscheinung Contactwirkung genannt.

Zur Erkennung des Wasserstoffsuperoxydes haben wir sehr scharfe Reactionen. Eine derselben besteht darin, dass man zu der auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen einer verdünnten Lösung von chromsaurem Kali und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure setzt und das Gemisch mit etwas Aether stark umschüttelt. Enthält die Flüssigkeit nur geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd so bildet dasselbe mit der Chromsäure Ueberchromsäure, welche den Aether intensiv blau färbt. Die geringsten Spuren Wasserstoffsuperoxyd lassen sich aber dadurch nachweisen, dass man zu der zu untersuchenden Flüssigkeit ganz wenig Jodkaliumstärkekleister und 2—3 Tropfen einer äusserst verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul setzt. Die geringste Menge Wasserstoffsuperoxyd bewirkt Bildung der blauen Jodstärke. Natürlich dürfen in der zu untersuchenden Flüssigkeit keine Stoffe enthalten sein, die ebenfalls Jodkaliumstärke bläuen.

2. Darstellung.

Die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes beruht darauf, dass gewisse Superoxyde von Metallen wie z. B. das Kaliumsuperoxyd und das Baryumsuperoxyd beim Behandeln mit verdünnten Säuren Sauerstoff abgeben, der aber, wenn die Einwirkung in der Kälte und langsam vor sich geht, nicht frei wird, sondern sich mit vorhandenem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigt. Am besten bedient man sich hierzu des Baryumsuperoxydes. Dieses, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, zersetzt sich nach folgender Gleichung:

$$BaO^2 + SO^3, HO = BaO, SO^3 + HO^2$$

oder mit neuen Atomgewichten:

$$BaO^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\Ba\end{matrix}\right\} O^2 + H^2O^2$$

Besser als Schwefelsäure eignet sich dazu die Salzsäure, weil sich dabei lösliches Barytsalz, Chlorbarium bildet, welches die weitere Einwirkung der Säure auf das Baryumsuperoxyd nicht wie der schwefelsaure Baryt verhindert. Am Besten eignet sich aber zur Darstellung reinen Wasserstoffsuperoxydes die Kohlensäure. Um mittelst dieser dasselbe darzustellen leitet man einen starken Strom gewaschener Kohlensäure durch destillirtes Wasser, welches sich in einem Becherglase befindet. In dieses Wasser trägt man von Zeit zu Zeit ganz

kleine Partien sehr fein gepulverten Baryumsuperoxydes ein, so dass nie ein grosser Ueberschuss Baryumsuperoxyd mit der Wasserstoffsuperoxydhaltigen Flüssigkeit zusammenkommt, denn das Wasserstoffsuperoxyd würde sich dabei in Wasser und entweichenden Sauerstoff zerlegen. Nachdem man eine Zeit lang in der angegebenen Weise operirt hat, filtrirt man von dem gebildeten kohlensauren Baryt ab und verdampft im Vacuum über Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit Syrupconsistenz angenommen hat.

In diesem Zustande lässt sich das Wasserstoffsuperoxyd nicht lange ohne Zersetzung aufbewahren. Um es zu conserviren muss man es mit Wasser verdünnen, am besten noch mit etwas Salzsäure ansäuren. Doch auch in dieser Form zersetzt es sich mit der Zeit, namentlich wenn es am Licht steht.

3. Anwendung.

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde auf den Rath seines Entdeckers, THENARD's, mit Erfolg zum Wiederherstellen der weissen Farben auf grau oder schwarz gewordenen Gemälden verwendet. Es wirkt dabei, indem es Sauerstoff abgiebt, dadurch, dass es das gebildete schwarze Schwefelblei zu weissem schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt. Auf diese Weise hat man schwarz gewordene Farben auf Oelgemälden gebleicht, indem man Wasser zur Verwendung brachte, welches blos 2 Volumen Wasserstoffsuperoxyd auf 100 enthielt. Wenn dasselbe billiger wäre, würde man es mit Vortheil zum Bleichen von Zeugen verwenden.

Seit einiger Zeit hat man das Wasserstoffsuperoxyd auch in der Medicin, bis jetzt nur äusserlich, verwendet.

Stickstoff.

1. Geschichtliches. 2. Eigenschaften. 3. Darstellung. 4. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Dass in der Luft ein eigenthümliches Gas enthalten ist, welches, wenn ein Thier in abgeschlossenem Raume athmet, zurückbleibt und welches weder das Athmen noch die Verbrennung unterhält, entdeckte zuerst im Jahr 1772 RUTHERFORD. Nicht lange nachher erkannten SCHEELE und LAVOISIER, dass die Luft im Wesentlichen aus diesem Gase und aus Sauerstoff besteht. LAVOISIER gab ihm den Namen Azote, was in's Deutsche mit Stickstoff übersetzt wurde. Weil dasselbe Gas auch in der Salpetersäure (acidum nitricum) vorkommt, nannte es CHAPTAL Nitrogène, lateinisch Nitrogenium, daher seine Bezeichnung mit dem Buchstaben N.

2. Eigenschaften.

Das Stickstoffgas zeichnet sich durch seine Indifferenz gegen andere Körper aus und es ist uns desshalb nicht möglich, dasselbe der Luft durch einen anderen Stoff zu entziehen. Es ist farblos, geruchlos und geschmacklos, sein specifisches Gewicht ist = 0,9713. Durch den stärksten Druck und die grösste Kälte, die wir hervorzubringen im Stande sind, ist es nicht möglich, dasselbe zur Flüssigkeit zu verdichten. In Wasser ist es wenig löslich. 100 Liter Wasser lösen davon bei 0° nur wenig über 2 Liter. Es ist nicht brennbar, brennbare Körper in Stickstoffgas gebracht erlöschen vielmehr sofort; ebenso wenig ist es athembar, denn wenn es auch nicht positiv giftig auf den thierischen Organismus wirkt, so ersticken doch die Thiere darin.

3. Darstellung.

Man stellt den Stickstoff gewöhnlich aus der athmosphärischen Luft dar, in welcher nahezu $^4/_5$ des Gewichtes Stickstoffgas enthalten sind. Alle brennenden Körper verbrennen in der Luft blos auf Kosten des Sauerstoffgases und wenn wir desshalb eine Verbrennung in abgeschlossenem Raum vornehmen, kann ein Körper nur so lange brennen, als noch Sauerstoff vorhanden ist. Er erlischt, sowie aller Sauerstoff

verbrannt ist, der Stickstoff und die Verbrennungsprodukte bleiben zurück. Stülpt man z. B. eine Glasglocke in einer Wanne über Wasser, auf welchem ein Schälchen mit einem Stück Phosphor schwimmt und lässt die Glocke verschlossen 24 Stunden stehen, so findet eine langsame Verbrennung des Phosphors statt, die Verbrennungsprodukte: phosphorige Säure und Phosphorsäure lösen sich in dem Wasser auf und der Stickstoff bleibt allein in der Glocke zurück.

Um sich aus Luft sehr rasch Stickstoff darzustellen verfährt man am besten in folgender Weise: man lässt einen flachen, grossen Kork, in der Mitte etwas ausgehöhlt, auf dem Wasser einer pneumatischen Wanne schwimmen und stellt auf denselben ein kleines Porzellanschälchen, in welchem sich ein Stückchen trocknen Phosphors befindet. Dieser wird entzündet, und über den schwimmenden Kork eine grosse Glasglocke gestülpt, so dass ihr unterer Rand mindestens einen Zoll tief in das Wasser eintaucht. Der verbrennende Phosphor entzieht der Luft, die unter der Glocke abgesperrt ist, sämmtlichen Sauerstoff, verbindet sich damit unter starker Nebelbildung zu Phosphorsäure, welche sich nach kurzer Zeit in dem Wasser auflöst. Da durch die Entziehung des Sauerstoffs das Volumen der Luft verringert wird, steigt das Wasser in der Glocke um so viel, als der Sauerstoffgehalt der Luft in der Glocke betrug, in die Höhe. Ganz rein ist das auf diese Weise erhaltene Stickstoffgas niemals, denn es enthält noch die Kohlensäure, die in der Luft enthalten ist und eine geringe Menge Sauerstoff beigemengt, indem der Phosphor schon erlischt, ehe die letzten Spuren von Sauerstoff verschwunden sind.

Ganz reinen Stickstoff erhält man in der Weise, dass man atmosphärische Luft von Wasserdampf und Kohlensäure befreit uud sie dann über glühendes metallisches Kupfer leitet. Man füllt zu diesem Zwecke einen Gasometer wie er Fig. 2, S. 29 beschrieben ist mit Luft an, leitet dieselbe zuerst durch ein U-förmig gebogenes Glasrohr, welches mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium, dann durch ein ebensolches, das mit Stücken von geschmolzenem Kalihydrat angefüllt ist. Nachdem man die Luft auf diese Weise von Wasser und Kohlensäure befreit hat, leitet man sie durch ein horizontalliegendes, mit Kupferdrehspähnen gefülltes, zum Rothglühen erhitztes Glasrohr aus schwerschmelzbarem Glas. Hier bleibt der Sauerstoff, indem er sich mit dem glühenden Kupfer zu Kupferoxyd verbindet, zurück und man hat dann blos das entweichende Gas in einem Gefäss über Wasser aufzusammeln, um reines Stickstoffgas zu erhalten.

Reines Stickstoffgas erhält man ferner durch Hindurchleiten von Chlorgas durch überschüssiges Ammoniakwasser. Das Chlor entzieht

dabei dem Ammoniak den Wasserstoff, bildet zuerst Salzsäure und diese mit dem überschüssigen Ammoniak Chlor-Ammonium (Salmiak) nach folgender Gleichung:

$$4NH^3 + 3Cl = 3NH^4Cl + N.$$

Endlich erhält man noch reines Stickstoffgas durch Erhitzen des salpetrigsauren Ammoniaks in einer Retorte, deren Entbindungsrohr man in einer Wanne mit Wasser unter einem darüber gestülpten Glasgefäss münden lässt. Bei dem Erhitzen des salpetrigsauren Ammoniaks vereinigt sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoff der salpetrigen Säure zu Wasser, welches sich condensirt, und Stickstoffgas wird frei nach folgender Gleichung:

$$NH^4O, NO^3 = 4HO + 2N \text{ oder}$$

$$\left.\begin{matrix} NO \\ NH^4 \end{matrix}\right\} O = 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + 2N.$$

Stickstoff entsteht sehr häufig als Nebenprodukt beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen zu verschiedenen Zwecken.

4. Anwendung.

Man hat das Stickstoffgas mit Erfolg angewendet, um die Luft in Gefässen, in welchen leicht zersetzliche organische Stoffe aufbewahrt werden sollen, zu ersetzen. Es giebt eine Reihe namentlich organischer Stoffe, welche, wenn sie lange mit Luft in Berührung sind, durch den Sauerstoff derselben eine Zersetzung erleiden. Um diese nachtheilige Einwirkung zu verhindern, füllt man die Gefässe, in welchen solche Stoffe aufbewahrt werden sollen, mit Stickstoffgas an. Statt Stickstoffgas in das Gefäss einzufüllen, kann man die darin aufzubewahrende Substanz auch mit einem Stoffe mischen, welcher der Luft einerseits den Sauerstoff entzieht, andrerseits auch noch Gährung und Fäulniss verhindert. Solche Stoffe sind die Schwefelalkalien, die schwefelige Säure, Eisenoxydulsalze, gewisse ätherische Oele etc. Auch in chemischen Laboratorien macht man von der chemischen Indifferenz des Stickstoffs Gebrauch, indem man Apparate mit leicht oxydirbaren Stoffen damit anfüllt.

Ozon.

1. Geschichtliches. 2. Eigenschaften. 3. Darstellung. 4. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Das Ozon wurde 1840 von SCHOENBEIN entdeckt, indem er zeigte dass der eigenthümliche Geruch, den man schon früher in der Nähe der Elektrisirmaschine und anderer elektrischer Apparate bemerkt hatte, von einem eigenthümlichen Gas herrührt, welches auch entsteht, wenn man Wasser durch Electrolyse zerlegt. SCHOENBEIN hat sich später vielfach mit diesem Gegenstand beschäftigt, doch erst in neuester Zeit haben die Untersuchungen SORET's über dieses Gas sichere Anhaltspunkte bezüglich der Constitution desselben ergeben.

2. Eigenschaften.

Das Ozon ist zu betrachten, als eine allotropische Modification des Sauerstoffs und zwar geht aus den Untersuchungen SORET'S, indem er die Diffusionsgeschwindigkeit genau bestimmte, hervor, dass im Ozon 3 Volumen gewöhnlicher Sauerstoff auf 2 Volumen verdichtet sind, dass demnach das Ozon $^3/_2$ so dicht ist als Sauerstoff.

In seinen Eigenschaften ist es vom gewöhnlichen Sauerstoff wesentlich verschieden. Es hat einen eigenthümlichen, penetranten Geruch, wirkt ähnlich wie Chlor heftig auf die Respirationsorgane ein und ist das energischste Oxydationsmittel, welches wir kennen. Während der gewöhnliche Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur auf wenige Stoffe direct oxydirend wirkt, giebt es nur wenig oxydirbare Körper, welche in Berührung mit Ozon nicht sofort oxydirt werden. Mit Jodkalium zusammengebracht, scheidet es aus demselben Jod ab. Hierauf beruht eine sehr scharfe Nachweisung des Ozons. Bringt man ozonhaltige Luft oder eine ozonhaltige Flüssigkeit mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Jodkalium, die mit wenig Stärkekleister versetzt ist, zusammen, so wird die Flüssigkeit durch das ausgeschiedene Jod, das mit der Stärke Jodstärke bildet, blau. Bequemer ist es, um Luft auf Ozon zu prüfen, sich eines Papierstreifens zu bedienen, der mit einer Lösung von Jodkalium und mit verdünntem Stärkekleister getränkt ist.

Die sogenannten Ozonometer sind solche Papierstreifen, welche in Ozonluft gebracht durch die Intensität der dadurch eingetretenen Bläuung einen Anhaltspunkt für die in der Luft enthaltene Ozonmenge abgeben. Da wir aber die absolute Menge des Ozons, die einer bestimmten Intensität der Bläuung des Ozonometers entspricht, nicht kennen, so werden durch dasselbe nur die relativen Mengen des Ozons in der Luft angedeutet. Ozon wirkt auch oxydirend auf viele organische Stoffe ein, indem es einige ganz zerstört, andere nur bis zu einem bestimmten Punkt oxydirt. So zerstört das Ozon viele Pflanzenfarben, wirkt dadurch bleichend; Guajaktinktur wird dadurch blos gebläut.

Wenn man das Ozon durch ein glühendes Glasrohr leitet, so wird es zersetzt, es vergrössert sein Volumen wieder und es entsteht gewöhnlicher Sauerstoff.

Eigenthümlich wirkt das Ozon auf gewisse Superoxyde ein. In Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd, Baryumsuperoxyd und anderen zerfällt es in gewöhnlichen Sauerstoff, indem auch die Superoxyde einen Theil ihres Sauerstoffs abgeben und in gewöhnliche Oxyde übergehen.

Nach Schoenbein giebt es zwei verschiedene Ozone, ein positiv electrisches, das Antozon, und ein negativ elektrisches, das Ozon. Höchst wahrscheinlich sind aber die Eigenschaften des auf verschiedene Weise erhaltenen Ozons nur durch gewisse Beimengungen bedingt.

3. Darstellung.

Ozon ist zwar immer in geringer Menge in der atmosphärischen Luft enthalten, doch sind wir nicht im Stande, es daraus in so concentrirtem Zustande darzustellen, dass alle seine charakteristischen Eigenschaften hervortreten. Ueberhaupt ist es nicht möglich reines Ozon darzustellen. Was wir Ozon nennen, ist gewöhnlich nur ozonhaltige Luft oder ozonhaltiges Sauerstoffgas.

Ozon entsteht überall da, wo Electricität in die Luft tritt, so beim Ueberspringen des Funkens an Electrisirmaschinen etc., auch bei Gewittern ist häufig ungewöhnlich starker Ozongeruch bemerkbar. Es bildet sich ferner in beträchtlicher Menge, wenn Phosphor halb unter Wasser an der Luft liegt, wenn man trocknes übermangansaures Kali durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt. Endlich giebt es eine Reihe von Substanzen, die sogenannten Ozonträger, welche beim langen Stehen an der Luft stark ozonhaltig werden. Es sind dies vor Allem eine Reihe ätherischer Oele, Terpentinöl, Citronenöl etc.

4. Anwendung.

Ozon ist schon vielfach als Bleichmittel vorgeschlagen, so zum Bleichen der Stearinkerzen, des Wachses und anderer organischer Stoffe, welche das Bleichen mit Chlor oder mit schwefeliger Säure entweder nicht ertragen oder nicht stark genug dadurch gebleicht werden. Es war jedoch dieses Bleichen mit ozonisirter Luft bis jetzt nicht im Stande, die Naturbleiche für jene Stoffe zu verdrängen. Auch zur Desinfection der Luft hat man Ozon in Vorschlag gebracht und es würde sich, wenn es leichter und billiger in grossen Mengen herzustellen wäre, für diesen Zweck gewiss sehr eignen, denn bei seiner energischen Wirkung auf die meisten organischen Stoffe ist vorauszusetzen, dass es auch auf die Miasmen schlechter Luft zerstörend wirken würde. Ob das Ozon mit Erfolg als Präservativ gegen Cholera zu gebrauchen ist und ob ein Zusammenhang zwischen dem Ozongehalt der Luft und dem Auftreten der Cholera existirt, muss einstweilen noch dahingestellt bleiben.

Atmosphärische Luft.

1. Geschichtliches. 2. Zusammensetzung. 3. Zustand in der Natur. 4. Analyse der Luft. 5. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Anaximenes, im 6. Jahrhundert vor Christus lebend, hielt die Luft für den Urstoff, aus welchem alle übrigen Stoffe durch Verdünnung oder Verdichtung entstanden sind. Auch in dem Natursystem des Aristoteles figurirt die Luft als eines seiner 4 Elemente: Wasser, Feuer, Luft und Erde und mit dem Glauben an die 4 Aristotelischen Elemente hielt sich auch die Ansicht über die Natur der atmosphärischen Luft als eines Elementes allgemein bis gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts.

Lavoisier erkannte zuerst, dass die Luft aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzt ist. Seine Ansichten über die chemische Natur derselben sind durch die vielen Untersuchungen anderer Chemiker nach ihm nicht mehr wesentlich abgeändert worden.

2. Zusammensetzung.

Die atmosphärische Luft enthält eine Reihe verschiedener Gase, welche aber nicht chemisch mit einander verbunden, sondern blos gemischt sind. Die vorwiegenden Bestandtheile sind Stickstoff und Sauerstoff, ausserdem enthält die Luft noch bestimmbare Mengen Wassergas oder Wasserdampf und Kohlensäure. Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Ozon und Wasserstoff sind in so geringer Menge in der Luft enthalten, dass ihre Quantität nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann. In 100 Volumen Luft sind im Durchschnitt enthalten:

Stickstoff	78,492
Sauerstoff	20,627
Wassergas	0,840
Kohlensäure	0,041
	100,000.

Da die specifischen Gewichte dieser Gase verschieden sind, so erhält man für die Gewichtsmengen andere Zahlen. 100 Gewichtstheile

Luft enthalten in runder Zahl 77 Gewichtstheile Stickstoff und 23 Gewichtstheile Sauerstoff.

Wenn die drei Gase Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure sich entsprechend ihren specifischen Gewichten in Schichten über einander lagern würden, so hätten wir zunächst über unserer Erdoberfläche eine Schicht Kohlensäure, darüber eine Schicht Sauerstoff und zu oberst eine Schicht Stickstoff. Mit Berücksichtigung der Druckverhältnisse berechnet sich aus dem Gesammtkohlensäuregehalt der Atmosphäre, dass die Höhe der Kohlensäureschicht ungefähr 10 Fuss betrüge.

Vergleichen wir aber die Zusammensetzung der Luft in Tiefebenen mit der Zusammensetzung derselben auf Gipfeln der höchsten Berge, so finden wir, dass sich das Verhältniss zwischen Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure relativ überall gleich bleibt, wenn wir absehen von ganz localen Einflüssen, wie die Nähe thätiger Vulcane, aus welchen grosse Massen Kohlensäure ausströmen, eine ungewöhnlich üppige Vegetation, wobei viel Kohlensäure verbraucht und dafür viel Sauerstoff gebildet wird etc.

Diese Gleichmässigkeit in dem Verhältniss der Bestandtheile der Luft beruht auf der Diffusion, vermöge deren sich die Gase entgegen ihrem specifischen Gewicht vollkommen gleichmässig mit einander mischen.

Durch neuere Untersuchungen ist nachgewiesen, dass in der Luft in der Form von ganz feinem Staub neben anorganischen und anderen organischen Stoffen ganz kleine unter dem Mikroskop erkennbare organisirte Theilchen, Keime und Sporen suspendirt sind, welche, wenn sie mit Stoffen in Berührung kommen, die ihrer Ernährung günstig sind, sofort in Entwicklung übergehen und sogenannte Fermente bilden. So wird das Ferment der Alkoholgährung, die Hefe, nur gebildet, wenn die zu gährende Flüssigkeit, falls sie das Ferment nicht schon enthält, mit Luft in Berührung kommt. Ebenso verhält es sich mit der Milchsäuregährung und anderen Gährungs- und Fäulnissprocessen. In wie weit die Hypothese gerechtfertigt ist, dass gewisse epidemische Krankheiten, wie z. B. die Cholera, bedingt sind durch bestimmte Keime oder Sporen in der Luft, die, ähnlich wie den Gährungsprozess, einen krankhaften Zustand des Körpers hervorrufen, kann hier nicht erörtert werden.

3. Zustand der Luft in der Natur.

Die atmosphärische Luft bildet um unsern Planeten eine gasförmige Hülle, die, da sie aus materiellen Theilchen besteht, durch die Anziehungskraft der Erde festgehalten wird und in Folge dessen alle

Bewegungen der Erde theilt. Daraus, dass die Luft durch die Erde angezogen wird, folgt, dass die oberen Luftschichten auf die unteren einen Druck ausüben und, da die Luft zusammendrückbar ist, dass die unteren Luftschichten dichter sind als die oberen. Je höher wir desshalb auf einem Berg in die Höhe steigen, in desto dünnere Luft gelangen wir. Es ist dies auch der Grund, wesshalb wir in sehr bedeutenden Höhen viel schwerer athmen. Unsere Lunge verlangt ein bestimmtes Quantum Luft und da die Luft auf hohen Bergen verdünnt ist, brauchen wir von dieser dem Volumen nach mehr als von der dichteren in der Ebene, wir müssen mehr davon einathmen, wir athmen schwerer.

Die Luft drückt mit grosser Gewalt auf alle Theile der Erdoberfläche. Dieser Druck hält auf dem Meeresspiegel einer Quecksilbersäule von 28 Pariser Zoll, gleich 760^{mm} das Gleichgewicht (= Barometerhöhe). Es beträgt demnach der Druck der Luft auf 1 Quadratzoll ungefähr 16 Pfund, auf 1 Quadratfuss ungefähr 2304 Pfund. Dieser Luftdruck nimmt natürlich mehr und mehr ab, je höher wir steigen, denn die von oben herabdrückende Luftsäule nimmt an Höhe fortwährend ab.

Diese Verminderung des Luftdruckes mit der Höhe über der Erdoberfläche ist auch der Grund, wesshalb die Fische in dem Wasser hoher Gebirgsseeen nicht leben können. Eine jede Flüssigkeit löst um so weniger eines Gases auf, je geringer der Druck ist, der darauf lastet. In dem Wasser hoher Gebirgsseeen ist in Folge des zu geringen Luftdruckes so wenig Luft gelöst, dass die Fische, die auf die Luft des Wassers, in dem sie leben, angewiesen sind, darin nicht leben können.

In einer Höhe von 16,000 Fuss beträgt der Druck nur noch 8 Pfund auf 1 Quadratzoll, also nur noch die Hälfte wie auf dem Meeresspiegel, und dieser Druck nimmt immer mehr und mehr ab, je höher wir steigen, denn unsre Lufthülle hat ja eine Grenze und da muss der Druck gleich 0 sein.

Wie hoch diese Grenze über unsrer Erdoberfläche liegt, lässt sich nicht mit Sicherheit genau feststellen, annähernd berechnet sich aber aus der Strahlenbrechung eine Höhe von circa 10 Meilen.

Die Luft erscheint uns b l a u gefärbt. Diese Blaufärbung beruht auf einer Polarisationserscheinung, rührt von weissem Sonnenlicht her, welches durch Polarisation von den Wassertheilchen der Luft blos blau reflectirt wird. Je mehr Licht auf diese Weise durch die Lufttheilchen zerstreut wird, desto heller erscheint uns die Luft und am hellsten wird sie in der Richtung sein, in der die meisten Lufttheilchen sich

befinden, in der das Luftmedium die grösste Ausdehnung hat und am dichtesten ist, das ist nach der horizontalen. Am dunkelsten wird sie dagegen in der Richtung sein, in welcher die Luftschicht am dünnsten ist, das ist die verticale. In der That erscheint uns der Himmel im Zenith immer viel dunkler als gegen den Horizont zu. Daher kommt es auch, dass der Himmel, je höher wir steigen, immer dunkler und dunkler, zuletzt ganz schwarz wird. Die Schicht der das Licht reflectirenden Lufttheilchen wird immer dünner und dünner, immer mehr und mehr tritt der lichtlose schwarze Weltraum hervor.

Die Abendröthe wird hervorgerufen durch die Wassertheilchen der Luft. Dieselben lassen in einem gewissen Zustand der Verdichtung weisses Sonnenlicht nur in den Nüancen zwischen gelb und roth durch. Da des Abends die Sonnenstrahlen, ehe sie in unser Auge gelangen, einen weiten Weg durch solchen Wasserdampf zurückzulegen haben, erscheint uns der Himmel verschiedentlich gelb bis roth gefärbt.

Eine der interessantesten Fragen in Bezug auf die atmosphärische Luft ist die, ob das Verhältniss der Gewichtsmengen der drei Gase Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure sich fortwährend gleich bleibt. Bedenkt man die grossen Massen von Kohlensäure, die durch die grosse Anzahl von Kohlensäurequellen, die thätigen Vulcane, die Verbrennungs- und Verwesungsprocesse, den Athmungsprocess der Menschen und Thiere in die Luft gelangen, so sollte man glauben, der Kohlensäuregehalt müsste fortwährend zunehmen, der Sauerstoffgehalt sich dagegen verringern. Es bliebe dann zuletzt nichts übrig, als dass das ganze Thierleben durch Ersticken zu Grunde ginge.

Diese Production von Kohlensäure und Consumtion des Sauerstoffs wird vollkommen ausgeglichen durch die Thätigkeit der Pflanzen, welche umgekehrt wie die Thiere Kohlensäure aus der Luft entnehmen und Sauerstoff dafür abgeben. Die Umwandlung der Kohlensäure in Sauerstoff durch die Pflanzen ist so gewaltig, dass in Ebenen mit einigermassen üppiger Vegetation, immer etwas weniger Kohlensäure und mehr Sauerstoff sich befindet, als in ganz hohen Luftregionen. Im grossen Ganzen wird durch diese Lebensthätigkeit der Pflanzen, soweit aus unseren Luftanalysen geschlossen werden kann, die jetzige Zusammensetzung der atmosphärischen Luft aufrecht erhalten.

Doch falls durch die Pflanzen kein neuer Sauerstoff in die Atmosphäre gelangte, würde der in derselben aufgespeicherte Sauerstoff noch sehr lange zur Unterhaltung des Athmungsprozesses hinreichen. Es ergibt sich dies aus folgender Betrachtung. Das Gewicht der ganzen Atmosphäre berechnet sich auf mehr als 11 Trillionen Zollpfund. Davon sind in abgerundeter Zahl $2^1/_2$ Trillionen Sauerstoff. Nimmt man

an, jeder Mensch verbrauche pro Tag 1½ Pfund Sauerstoff, so verbrauchen sämmtliche Menschen auf der Erde, zu 1000 Millionen genommen, täglich 1500 Millionen Pfund Sauerstoff. Da wir im Ganzen 2½ Trillionen Pfund haben, so reicht dieser für sämmtliche Menschen ungefähr 1700 Millionen Tage oder 5 Millionen Jahre hin. Nehmen wir an, die übrigen Thiere brauchen zusammen das neunfache an Sauerstoff von dem, was die Menschen consumiren, so reicht der in der Atmosphäre aufgespeicherte Sauerstoff für das ganze Thierreich noch auf 500,000 Jahre.

Wenn viele Menschen in einem kleinen verschlossenen Raum sich aufhalten, so ergibt sich durch die Analyse allerdings eine Zunahme der Kohlensäure. Doch auch in den Zimmern unserer Wohnungen findet durch die Poren der Mauern hindurch ein viel stärkerer Luftwechsel statt, als man gewöhnlich glaubt. Wie leicht die Luft z. B. durch gewöhnliche Backsteine oder Ziegelsteine hindurch geht, beweist folgender Versuch: man überzieht einen Backstein mit Ausnahme der 2 kleinsten, gegenüberliegenden Seiten vollständig mit Wachs, und befestigt an den beiden freien Seiten Luftfänge aus Blech. Bläst man durch den einen dieser letzteren Luft ein, so kann dieselbe nur durch den Stein hindurch nach der anderen Seite gelangen. Dies geschieht mit solcher Leichtigkeit, dass man durch Einblasen von Luft mittelst des Mundes auf der einen Seite, auf der entgegengesetzten Seite bequem ein Licht ausblasen kann.

Da in feuchten Wänden diese Poren mit Wasser angefüllt sind, so sind Räume mit feuchten Mauern umgeben unter Anderem aus dem Grund so ungesund, weil dadurch der Luftwechsel gehindert ist.

4. Analyse der Luft.

Wenn man das Mengenverhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff bestimmen will, muss man die Luft vorerst von Wasser und Kohlensäure befreien. Zu diesem Zwecke leitet man die Luft mit Hülfe eines Aspirators zuerst durch zwei U-förmig gebogene Glasröhren, die gefüllt sind mit durch concentrirte Schwefelsäure getränkten Bimsteinstücken, dann durch noch drei U-förmig gebogene Röhren, von welchen zwei angefüllt sind mit Bimsteinstücken durch concentrirte Kalilösung getränkt, die dritte mit Stücken geschmolzenen Kalihydrates. Mittelst dieses Apparates kann man leicht die Mengen des Wassers und der Kohlensäure in der Luft bestimmen. Man leitet, nachdem man vorher die U-förmigen Röhren genau gewogen hat, ein abgemessenes Volumen Luft, 80—100 Liter, durch die Röhren, wägt diese, nachdem die Luft hindurch gegangen ist, wieder und erhält durch

die Gewichtszunahme der beiden ersten Röhren, in welchen das Wasser zurückgehalten wurde, die Gewichtsmenge des Wassers; durch die Gewichtszunahme der drei anderen Röhren, welche die Kohlensäure zurückhielten, die Gewichtsmenge der Kohlensäure in dem angewandten Volumen Luft.

Um dann das Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff in der von Wasser und Kohlensäure befreiten Luft zu bestimmen, kann man verschiedene Wege einschlagen. Nach der einen Methode bringt man die zu untersuchende Luft über Quecksilber in ein graduirtes Glasrohr, dazu einen Ueberschuss von Wasserstoffgas und lässt durch dieses Gemisch mittelst zweier Platindrähte, die in das Glasrohr so eingeschmolzen sind, dass sich ihre Enden im Glasrohr beinahe berühren, einen electrischen Funken schlagen. Es vereinigt sich dabei der Sauerstoff der Luft mit dem Wasserstoff zu Wasser und das Gasvolumen vermindert sich. Da man weiss, dass sich dabei 1 Volumen Sauerstoff mit 2 Volumen Wasserstoff zu Wasser vereinigt, so lässt sich aus der eingetretenen Volumenverminderung, die an dem graduirten Glasrohr abzulesen ist, das Sauerstoffvolumen berechnen, es ist gleich $^1/_3$ der Gesammtverminderung.

Nach dieser Methode kann man rasch und sicher den Sauerstoffgehalt der Luft bestimmen, nur muss man sich dabei eines Apparates bedienen, in welchem den Temperaturverhältnissen und Druckverhältnissen zu Anfang und zu Ende des Versuches, sowie dem Einfluss des Wasserdampfes auf die Grösse der Gasvolumen Rechnung getragen ist. Einen derartigen Apparat hat Regnault u. A. construirt.

Nach einer anderen Methode lässt man ein gemessenes Volumen Luft durch eine vorher gewogene Glasröhre, die mit frisch reducirten Kupferdrehspähnen (S. 38) angefüllt ist und sich in rothglühendem Zustand befindet, hindurchgehen. Da hiebei das Kupfer den Sauerstoff zurückhält, indem es sich damit zu Kupferoxyd vereinigt, giebt die Gewichtszunahme der Röhre nach dem Versuch die Gewichtsmenge des Sauerstoffs an, der in der durchgeleiteten Luftmenge enthalten war. Man kann hiebei leicht auch das Gewicht des Stickstoffs bestimmen, wenn man das eine Ende der Röhre, die vorher mit Luft gefüllt gewogen ist, luftdicht mit einem Glasballon verbindet, aus Röhre und Glasballon die Luft vollständig auspumpt, dieselben genau wägt, die Röhre mit dem Kupfer zum Glühen erhitzt und Luft eintreten lässt. Wägt man Röhre und Glasballon nach beendigtem Versuch zusammen, dann die Röhre mit Luft gefüllt wieder für sich, so erhält man durch Subtraction der Gewichtszunahme der Röhre von der Gewichtszunahme des ganzen Apparates die Gewichtsmenge des Stickstoffs.

Andere Methoden der Analyse der Luft, wobei man den Sauerstoff derselben mit Phosphor, Quecksilber etc. verbindet, sind weniger genau.

5. Anwendung.

Bei einer grossen Menge mechanischer und chemischer Prozesse, deren wir uns in der Technik bedienen, findet die atmosphärische Luft Anwendung. Seit den ältesten Zeiten bedient man sich der bewegten Luft, des Windes, als bewegender Kraft bei Windmühlen z. B., ferner zum Reinigen des Getreides von Staub und Spreu, überhaupt zur Trennung verschiedener Substanzen von verschiedenen specifischen Gewichten vermittelst eigens construirter Ventilatoren, durch welche die leichteren Stoffe fortgeweht werden.

Die Luft wird ferner vielfach zum Austrocknen von Gegenständen benützt. Den frisch gebauten Mauern unsrer Häuser, einer Menge von Producten des Ackerbaues und der Technik wird die Feuchtigkeit durch blose Berührung mit Luft entzogen. Vorzugsweise wird sie auch dazu benützt, übelriechende und ungesunde Gase und Dämpfe aus bewohnten Räumen, häufig durch künstliche Ventilation, zu vertreiben.

Der Druck der Luft wird angewendet, um conservirende oder färbende Lösungen in die Fasern des Holzes hineinzupressen.

Wenn man den Luftdruck auf siedende Flüssigkeiten vermindert dadurch, dass man die Kochung in hermetisch verschlossenen Gefässen vornimmt, aus welchen man die Luft auspumpt, geht die Verdampfung des Wassers bei viel niedrigerer Temperatur von statten und man kann auf diese Weise die Lösungen einer Reihe von Stoffen eindampfen, ohne dass sie eine Zersetzung erleiden, während sich ein grosser Theil zersetzen würde, wenn man bei gewöhnlichem Luftdruck und der diesem Druck entsprechenden hohen Siedetemperatur verkochen oder verdampfen würde.

In der Metallurgie bedient man sich der Luft bei sehr vielen Prozessen, theils zum Oxydiren der Erze bei den verschiedenen Röstprozessen, indem dieselben bei Luftzutritt zum Rothglühen erhitzt werden, theils zur Hervorbringung der hohen Temperaturen, welche zum Reduciren der regulinischen Metalle aus ihren Oxyden nothwendig sind.

Von grosser Bedeutung ist die atmosphärische Luft für die Gährungsprocesse und die damit verwandten Prozesse der Fäulniss und der Verwesung. Sie enthält in Form von Keimen und Sporen die Bedingung zur Entstehung der Fermente, welche diese Prozesse veranlassen, und in Form von Sauerstoffgas einen Körper, welcher eine Reihe dieser Prozesse in hohem Grade begünstigt. Wir haben es oft in der Hand, den Eintritt derartiger Prozesse durch Zutritt oder Ab-

schluss der Luft einzuleiten, resp. zu verhindern, können sogar oft einen schon eingeleiteten Gährungs- oder Fäulnissprozess durch nachträglichen Abschluss der Luft unterbrechen. Auch hievon wird in der Technik vielfach Gebrauch gemacht.

Am grossartigsten ist aber die Verwendung der Luft zur Hervorbringung von Licht und Wärme. Fast alles Licht und alle Wärme, die wir künstlich erzeugen, wird durch Verbrennungsprozesse hervorgebracht, und alle diese Prozesse beruhen darauf, dass sich die verbrennenden Körper, das Leuchtgas, die Kohle etc., mit dem Sauerstoff der Luft vereinigen.

Sowie in der Luft vermöge ihres Gehaltes an Sauerstoff rasche Oxydationsprozesse unter merklicher Licht- und Wärmeentwicklung verlaufen, finden in derselben fortwährend auch langsame Oxydationswirkungen statt. Als eine der wichtigsten sei hier nur die Salpeterbildung hervorgehoben, wobei aus dem Ammoniak, das als Verwesungsproduct stickstoffhaltiger organischer Stoffe auftritt, bei Gegenwart von Basen Salpetersäure gebildet wird.

Welche Bedeutung die atmosphärische Luft für den Athmungsprozess der Menschen und Thiere hat, wurde schon früher (S. 26 u. 67) hervorgehoben.

Ammoniak.

1. Zusammensetzung, Eigenschaften, Vorkommen. 2. Darstellung. 3. Anwendung.

1. Zusammensetzung, Eigenschaften und Vorkommen.

Das Ammoniak besteht aus einem Atom Stickstoff und drei Atomen Wasserstoff, es hat also die Formel NH^3. Dem Volumen nach enthält es auf 1 Volumen Stickstoff 3 Volumen Wasserstoff, welche 4 Volumen im Ammoniak aber auf 2 Volumen condensirt sind, d. h. das Ammoniakgas nimmt nur die Hälfte des Raumes ein wie die Gase, welche es enthält.

Das im Handel sich findende flüssige Ammoniak ist kein reines Ammoniak, sondern eine Lösung desselben in Wasser. Das reine Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und kann nur durch Abkühlung auf — 40 ° C. oder durch einen Druck von 6—7 Atmosphären in flüssige Form übergeführt werden. Bei — 80 ° C. erstarrt es krystallinisch. Das Ammoniakgas ist farblos, hat einen äusserst stechenden Geruch, der heftig zu Thränen reizt. Sein specifisches Gewicht (Luft = 1) ist 0,5893. Lässt man durch dasselbe den electrischen Funken schlagen, so wird es in seine Bestandtheile zerlegt. Ebenso zersetzt es sich, wenn man es durch eine glühende Porzellanröhre leitet. Diese Zersetzung geht leichter vor sich, wenn man die Röhre mit Porzellanstücken anfüllt, am leichtesten, wenn man in dieselbe Platin, Silber, Eisen oder Kupfer bringt.

Leitet man das Ammoniakgas aus einer engen Röhre in reines Sauerstoffgas, so brennt es angezündet weiter. In atmosphärischer Luft kann es für sich allein nicht verbrennen, wohl aber verbrennt es, wenn man es in eine schon brennende Flamme leitet. In Wasser ist es ausserordentlich löslich, 1 Volumen Wasser löst bei 0° und 760^mm Druck 1000 Volumen, dabei wird das Ammoniak von dem Wasser mit solcher Energie aufgenommen, dass das letztere in einen Raum, der mit Ammoniak angefüllt ist, wie in einen leeren Raum stürzt, so dass die Gefässe dabei oft zertrümmert werden. Bei 10° C. ist die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser schon weit geringer, 1 Volumen löst bei dieser Temperatur nur noch 670 Volumen Ammoniakgas auf, bei

15° C. nur noch 450 Volumen. Indem das Wasser Ammoniakgas aufnimmt, vergrössert sich sein Volumen beträchtlich, sein specifisches Gewicht nimmt ab. Wir haben desshalb an dem specifischen Gewicht ein Mittel in der Hand, den Ammoniakgehalt einer Flüssigkeit zu bestimmen.

Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in einer Ammoniakflüssigkeit (Temp. = 15° C.).

Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak
0,8914	27,94	0,9363	15,90
0,8937	27,63	0,9410	14,57
0,8967	27,04	0,9455	13,25
0,8983	26,75	0,9510	11,91
0,9000	26,50	0,9564	10,60
0,9045	25,17	0,9614	9,27
0,9090	23,85	0,9662	7,95
0,9133	22,52	0,9716	6,61
0,9177	21,20	0,9768	5,50
0,9227	19,87	0,9828	3,97
0,9275	18,55	0,9887	2,65
0,9320	17,22	0,9945	1,32

Wässrige Lösungen finden sich im Handel unter verschiedenen Benennungen: wässriges Ammoniak, flüssiges Ammoniak, Salmiakgeist, Liquor Ammonii caustici, oft auch blos Ammoniak.

Das Ammoniak verbindet sich mit Salzsäure zu festem Salmiak, es rühren daher die Nebel, die sich bilden, wenn man ein offenes Gefäss mit Ammoniak einem solchen mit Salzsäure nähert. Von dieser Eigenschaft des Ammoniaks macht man Gebrauch zur Nachweisung desselben. Man benetzt einen Glasstab mit Salzsäure und hält ihn über die nöthigenfalls etwas erwärmte Flüssigkeit, die auf Ammoniak geprüft werden soll. Zeigen sich die Salmiaknebel, so ist die Gegenwart des Ammoniaks dargethan.

In der atmosphärischen Luft sind geringe Mengen von Ammoniak enthalten. Dasselbe ist für die Oekonomie unserer Erdrinde trotzdem von grosser Bedeutung, denn indem es durch Thau, Regen etc. aus der Luft niedergeschlagen wird, bildet es ein wichtiges Nahrungsmittel der Pflanzen. In der Luft ist es meist an salpetrige Säure gebunden, welche

Säure bei den Entladungen der Electricität während der Gewitter in besonders grosser Menge gebildet wird. Ob in der Luft auch das Ammoniak durch Electricität erzeugt wird, oder ob das salpetrigsaure Ammoniak durch Vereinigung schon vorhandenen Ammoniaks mit der salpetrigen Säure entsteht, muss dahingestellt bleiben. Jedenfalls bilden sich bei einer Reihe von chemischen Prozessen, die auf unserer Erdoberfläche verlaufen, beträchtliche Mengen Ammoniak. Hierzu gehört vor Allem der Prozess der Fäulniss organischer stickstoffhaltiger Stoffe, also thierischer Substanzen, wobei sich Stickstoff und Ammoniak im Entstehungsmomente miteinander vereinigen. Geringe Mengen von Ammoniak sind auch in der Luft, welche wir ausathmen, enthalten.

2. Darstellung.

Man stellt das Ammoniak aus seinen Verbindungen mit Säurehydraten oder Wasserstoffsäuren, den Ammoniaksalzen, dar, vornehmlich aus dem schwefelsauren und dem salzsauren Ammoniak. Die Ammoniaksalze, auch freies Ammoniak, erhält man als Nebenproducte bei der Leuchtgasbereitung (siehe diese) oder durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe, bei uns aus Abfällen thierischer Stoffe, altem Leder, Blut etc., in Egypten aus Kameelmist.

Um im Kleinen Ammoniak zu bereiten, vermischt man fein gepulverten oder fein krystallisirten Salmiak mit frisch gebranntem, durch Aufspritzen von Wasser in ein staubförmiges Pulver zerfallenem Kalk und giebt das Gemisch in eine Retorte, am besten aus Eisen. Den Hals der Retorte setzt man mit einer Woulf'schen Waschflasche in Verbindung und wäscht darin das durch Erwärmen der Retorte gebildete Ammoniakgas mit ganz wenig Wasser, um es von mitgerissenen Theilchen zu befreien. Will man es vollkommen trocken haben, so muss es durch einige U-förmig gebogene Glasröhren, die mit Stücken geschmolzenen Kalihydrates angefüllt sind, geleitet und über Quecksilber aufgefangen werden.

Zur Darstellung des Ammoniaks, resp. des Salmiakgeistes im Grossen bedient man sich einer grossen eisernen Blase, auf welche ein Helm mittelst Schrauben und Kitt luftdicht aufgeschraubt werden kann. Der Helm steht mit einem Kühlrohr in Verbindung, welches in einem Glasballon endigt. In dem Hals dieses Ballons ist mittelst eines Korkes ein Entbindungsrohr befestigt, welches in eine Flasche, die zu zwei Drittheilen mit reinem Wasser angefüllt ist, führt. In die Blase bringt man auf 100 Pfund Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak 500 Pfund kalte Kalkmilch, die aus 100 Pfund gebranntem Kalk und 400 Pfund Wasser bereitet ist, und vermischt den Salmiak mit der Kalkmilch

vollständig gleichmässig durch Umrühren, schraubt und kittet den Helm luftdicht auf und erhitzt anfänglich sehr gelinde, dann aber immer stärker und stärker. Der Prozess, der dabei stattfindet, ist folgender:

$$CaO,HO + NH^4Cl = CaCl + 2HO + NH^3$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}Ca\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ca\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2NH^3.$$

Mit dem Ammoniakgas entweicht Wasserdampf, welcher sich aber in dem Kühlrohr condensirt und in den vorgeschlagenen Ballon fliesst, während das Ammoniak zur Absorption in das Wasser der zweiten Flasche geleitet wird. Da die sich bildende Ammoniaklösung leichter ist als Wasser, also in die Höhe steigt, lässt man das Entbindungsrohr an der tiefsten Stelle der Absorptionsflasche endigen. Ausführlicher sind diese Apparate am Ende des zweiten Bandes beschrieben.

3. Anwendung.

Das Ammoniak wird in der Heilkunde vielfach verwendet. Hier verdankt es seine Anwendung seiner stark ätzenden Wirkung (es bildet auf die Haut gebracht Blasen), seiner Wirkung auf das Sensorium (bei Ohnmachten z. B. wirkt es belebend) und seiner stark basischen Eigenschaften. Von dieser letzteren Eigenschaft wird Gebrauch gemacht zur Neutralisirung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs, welche bei einer bestimmten Krankheit der Grasfresser in Folge zu reichlichen Genusses von Grünfutter gebildet werden. Das Ammoniak hat ferner eine ausgedehnte Anwendung in den chemischen Laboratorien zu allen möglichen analytischen und präparativen Arbeiten. Hier beruht seine Anwendung meist auf seiner stark basischen Eigenschaft, die es ermöglicht, mit dem Ammoniak die stärksten Säuren abzustumpfen und fast alle Metalloxyde aus ihren Salzlösungen in fester Form abzuscheiden. In grossen Quantitäten wird dasselbe in den Kattundruckereien, den Bleichanstalten und bei der Darstellung der Lacke und Farben verwendet.

Kohlenstoff.

1. Physicalische Eigenschaften. 2. Diamant; seine Eigenschaften. 3. Vorkommen des Diamantes. 4. Diamantschleiferei. 5. Gewinnung. 6. Anwendung. 7. Graphit. 8. Anthracit. 9. Kohlen aus Pflanzen- und Thiersubstanzen. 10. Absorbirende Wirkung. 11. Kohle als Farbe, Kienruss. 12. Chemische Eigenschaften und Verbindungen der Kohle.

1. Physicalische Eigenschaften.

Der Kohlenstoff oder die Kohle ist ein Element, welches in seinen physikalischen Eigenschaften die grössten Verschiedenheiten zeigt. Es findet sich in der Natur in drei, wesentlich von einander verschiedenen Formen: als Diamant, Graphit und amorphe Kohle. Der Diamant, der weiter unten ausführlich beschrieben ist, unterscheidet sich durch seine ausgezeichneten Eigenschaften, seine Härte, seinen Glanz etc. wesentlich vom Graphit und noch mehr von der amorphen Kohle. Der Graphit hat zwar auch eine bestimmte Krystallform, doch gehört diese einem ganz anderen Krystallsystem an. Derselbe ist ferner undurchsichtig, metallisch-glänzend, ein guter Leiter für Wärme und für Electricität, während der Diamant die Wärme weniger als der Graphit, die Electricität nicht leitet. Die amorphe Kohle, so wie sie beim Erhitzen organischer Stoffe bei Luftabschluss zurückbleibt, ist glanzlos, ein guter Leiter für Electricität, ein schlechter für Wärme.

Die gemeinschaftlichen Eigenschaften der drei Modificationen des Kohlenstoffs sind folgende: sie sind ohne jeden Geschmack und Geruch, bei Abschluss der Luft feuerbeständig, bei Zutritt der Luft verbrennlich zu Kohlensäure, in allen Lösungsmitteln sind sie unlöslich.

In Bezug auf die Verbrennlichkeit zeigen sich bei den verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs beträchtliche Unterschiede, denn während die gewöhnliche amorphe Kohle, an der Luft erhitzt, leicht verbrennt, können Graphit und namentlich Diamant nur bei den höchsten Temperaturen verbrannt werden.

2. Diamant; seine Eigenschaften.

Der Kohlenstoff ist als Diamant vollkommen durchsichtig und von ausgezeichnetem Glanz, gewöhnlich ist er farblos, seltener gelb bis

braun, am seltensten aber blau, grün oder rosenroth gefärbt. Ausgezeichnet ist der Diamant ferner durch seine Härte; er galt lange Zeit für den härtesten Körper, und war dies auch insofern richtig, als wir früher keinen Körper kannten, der härter war als Diamant. Erst in neuerer Zeit hat man mit dem krystallisirten Bor einen Körper dargestellt, der selbst den Diamant an Härte übertrifft, mit welchem also Diamantkrystalle geritzt werden können. Das specifische Gewicht des Diamantes ist 3,50 bis 3,55, er ist unschmelzbar und in allen Flüssigkeiten unlöslich.

Er findet sich in der Natur in Form von Krystallen oder in unregelmässigen, abgerundeten Körnern. Die Krystallformen, in welchen er sich findet, sind das Octaëder, der Würfel, das Tetraëder, Rhombendodekaëder und das Triakisoktaëder. Die Diamantkörner haben auf der Oberfläche meist Ausbiegungen, stumpf gewordene Kanten, welche sie besonders zum Schneiden des Glases sehr geeignet machen.

Je nach seiner äusseren Krystallform bricht er das Licht einfach oder doppelt. Ausser seinem starken Lichtbrechungsvermögen hat er die Eigenschaft, nach der Brechung und Zerlegung des Lichtes das gefärbte Licht ungewöhnlich stark zu zerstreuen, was vor Allem die Ursache des prachtvollen Farbenspiels der Diamanten ist.

Man hat eine Zeit lang geglaubt, der Diamant müsse ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff enthalten. Diese Ansicht wurde aber durch die Versuche, namentlich Davy's, wiederlegt, durch welche bewiesen wurde, dass bei der Verbrennung des Diamantes in Sauerstoffgas nur Kohlensäure und kein Wasser entsteht.

Wird derselbe unter Ausschluss der Luft oder in einer Atmosphäre, die nicht chemisch auf ihn einwirken kann, geglüht, so erweisen sich auch unsere höchsten Ofentemperaturen als vollkommen wirkungslos, er behält alle seine characteristischen Eigenschaften. Bringt man ihn aber an die äussersten Spitzen der in Kohlenspitzen endenden Pole einer starken galvanischen Batterie, so geht er unter Verbreitung eines äusserst glänzenden Lichtes in eine graphitartige, metallglänzende Masse über, die nicht mehr in Diamant umgewandelt werden kann.

An gewöhnlicher Luft verbrennt der Diamant nur sehr schwierig, erst bei ungefähr 1000° C. fängt er an, aber immer noch träge, zu verbrennen. Sehr lebhaft verbrennt er dagegen in Sauerstoffgas, ja er brennt, wenn man ihn in glühendem Zustand in dieses Gas bringt, ohne äussere Erhitzung allein weiter.

Dass der Diamant brennbar sei, hat schon Newton aus der stark lichtbrechenden Kraft desselben geschlossen. Versuchsweise wurde seine Verbrennlichkeit zuerst durch die Akademie in Florenz nachgewiesen,

indem man dort fand, dass ein Diamant im Brennpunkt ganz grosser Brennspiegel verbrennt. Absolut reiner Kohlenstoff ist der Diamant nicht, denn bei der Verbrennung eines jeden derselben bleibt eine, wenn auch äusserst geringe Menge Asche zurück, in welcher Kieselsäure enthalten sein soll. Die geringe Menge der entstehenden Asche und der hohe Preis der Diamanten haben die genauere Untersuchung dieser Asche noch gehindert, obgleich eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung dieses Rückstandes gerade aus dem Grunde sehr wünschenswerth wäre, weil man daraus vielleicht einen Schluss ziehen könnte auf die Stoffe, aus welchen sich der Diamant gebildet hat, und auf die ganze Entstehungsweise desselben, die bis jetzt noch vollkommen dunkel ist.

3. Vorkommen des Diamantes.

Die ursprüngliche Lagerstätte des Diamantes ist nicht bekannt, er findet sich jetzt verzüglich in aufgeschwemmtem Schuttland, also in einem der jüngsten Gebilde der festen Erdkruste. Sicher ist, dass er sich da, wo er sich jetzt findet, nicht gebildet hat. Die Schicht des lockeren Schuttlandes, in welcher der Diamant vorkommt, liegt niemals sehr tief unter der Erdoberfläche. Es sind vorzugsweise die unteren Ausweitungen breiter Thäler, in welchen er sich häufiger findet, während er sich nur ganz selten auf Bergrücken gezeigt hat.

Wir haben nur zwei eigentliche Diamantdistricte: in Ostindien und Brasilien. Ausserdem finden sich noch Diamanten auf kleinen Lagerstätten in Sibirien und auf der Insel Borneo. Neuerdings ist eine Diamantlagerstätte bei Mudgee in Neu-Südwales (Australien) entdeckt. Die Hauptfundorte des Diamantes in Ostindien liegen in den Königreichen Golconda und Visapur, doch ziehen sie sich bis gegen Bengalen herab. In Brasilien ist es vorzugsweise der Fluss Igitonhonha, in dessen Bett und an dessen Ufern sich in weiter Entfernung, namentlich in dem District Serro do Frio, Diamanten in grosser Menge finden. Ein anderer brasilianischer diamantführender Strom ist der Rio Pardo.

Die Diamanten, sowie sie sich in diesen Lagern aufgeschwemmten Landes mit Quarzgeröllen, eisenhaltigem Sand, Eisenglimmerschiefer, Linsenerz, Brauneisenstein, Jaspis, manchmal auch mit Tobasen und Smaragden finden, sind niemals rein und glänzend, sondern immer mit einer erdigen Schicht überzogen, so dass sie nur schwer mit blossem Auge zu erkennen sind.

4. Gewinnung der Diamanten.

In Indien werden die diamantführenden Conglomerate des Schuttlandes in kleine Stücke zerschlagen und in Gruben, durch welche ein

beständiger Strom Wassers fliesst, geschlemmt. Dadurch werden die specifisch leichteren Theile mit fortgeführt, die Diamanten und andere schwerere Bestandtheile bleiben auf dem Boden der Gruben zurück. Die nach beendetem Schlemmen in der Grube zurückbleibende Masse wird herausgenommen, auf einer ebenen Fläche neben der Grube ausgebreitet und auf die durch das Waschen jetzt glänzend gewordenen Diamanten durchsucht.

In Brasilien wird zu einer gewissen Zeit des Jahres, zur Zeit der grössten Trockenheit, das Wasser des Igitonhonha abgeleitet und dann der diamantführende Grand des Flussbettes herausgeschafft. Diese zu Haufen vereinigten Massen werden bei eintretender nasser Jahreszeit auf ähnliche Weise, durch Schlemmen etc., verarbeitet, wie dies oben beschrieben ist.

Die brasilianischen Wäschereien liefern jährlich 25000—30000 Karate, das sind fast 12 Pfund an rohen Diamanten, welche aber nur circa 900 Karat feingeschliffener Diamanten geben.

Der grösste bis jetzt gefundene Diamant ist der des Rajah von Mattan auf der Insel Borneo. Er wiegt 367 Karat (gleich 74,1 Grms.) und ist von der ausgezeichnetsten Klarheit (vom „reinsten Wasser"). Der Diamant, der früher im Besitz der Grossmogule war, auch jetzt noch sich in dem Lande derselben befinden soll, wog 279 Karat, soll aber beim Schleifen ungefähr um die Hälfte seines Gewichtes leichter geworden sein. Sein Werth wurde von Tavernier auf 2,800000 Rthlr. geschätzt. Der Kaiser von Russland besitzt einen Diamanten, welcher 139 Karat wiegt. Denselben kaufte im Jahre 1772 die Kaiserin Catharina von einem griechischen Kaufmanne um den Preis von 630000 Rthlr. und einer Jahresrente von 28000 Rthlr. Der Diamant, der sich im Besitze des Kaisers von Oestreich befindet, wiegt 139 Karat; der Regent oder Pitt im Besitze des Kaisers von Frankreich 136 Karat. Der Werth des ersteren wird auf circa 700000 Rthlr., der des letzteren auf circa 650000 Rthlr., nach Andern sogar auf 1,200000 Rthlr. geschätzt.

Der Diamant Koh-ei-nur (Berg des Lichts), der 1855 auf der Londoner Weltausstellung zu sehen war, wog 186 Karat *.

* Die Ansicht, welche in dem Ausstellungsbericht vertreten wird, dass der Koh-ei-nur identisch sei mit dem oben erwähnten Grossmogul, scheint irrig zu sein, da nach der Zeichnung, die Tavernier vom Grossmogul gab, dieser in seiner Form sich wesentlich vom Koh-ei-nur unterscheidet.

5. Diamantschleiferei.

Neben seiner grossen Seltenheit und seiner nur von dem Bor übertroffenen Härte sind Glanz und starkes Lichtbrechungsvermögen die Ursache des hohen Werthes des Diamantes. So lange man es desshalb nicht verstand, die rohen und von Natur unansehnlichen Diamanten zu schneiden und zu schleifen, hatten diese einen verhältnissmässig nur geringen Werth. Allerdings benützten die römischen Steinschleifer das Diamantpulver zum Schleifen anderer Steine, merkwürdigerweise aber nie zum Schleifen des Diamants selbst.

Louis de Berquem erfand im Jahr 1476 die Kunst, den Diamant zu schneiden und zu schleifen. Der Diamant hat die Eigenschaft, sich in der Richtung der Octaëderflächen eines regulären Octaëders ziemlich leicht spalten zu lassen, und da das Schleifen eine äusserst mühsame Arbeit ist, bedient man sich dieser Spaltbarkeit des Diamantes, um ihm schon vor dem Schleifen die gewünschte Form annähernd zu ertheilen. Zu diesem Zweck ist es nothwendig, die Richtung der Spaltbarkeit des Diamantes genau zu ermitteln, was eine genaue Kenntniss des Diamantes und grosse Geschicklichkeit erfordert. Ist die Richtung der Spaltbarkeit erkannt, so werden durch Aufsetzen eines Messers, auf welches mit einem kleinen Hammer ein Schlag geführt wird, die betreffenden Stücke des Diamantes abgespalten. Hierauf wird zur Herstellung der kleineren Facetten geschritten. Der Diamant wird zu diesem Behufe an dem Ende eines Eisenstäbchens so mittelst Zinnloth befestigt, dass die Stelle, welche abgeschliffen werden soll, hervorragt. Diese hervorragende Stelle wird gegen einen zweiten genau ebenso befestigten Diamanten unter starkem Andrücken gerieben, wodurch sie sich abschleifen und die gewünschten kleinen Flächen bilden. Indem man nach Herstellung einer Facette die beiden Steine in anderer Lage an den Eisenstäbchen befestigt und wieder aneinander reibt, entsteht eine zweite Fläche u. s. f., bis sämmtliche Facetten hergestellt sind.

Die letzte Operation, das Feinschleifen und Poliren, wird in folgender Weise ausgeführt: Der Diamant wird durch Zinnloth in einer Hülse von Kupfer befestigt und diese Hülse mittelst einer eigenen Vorrichtung gegen eine schnell rotirende Stahlscheibe gepresst, auf welche man vorher etwas mit Oel angerührtes Diamantpulver („Demantbord") gebracht hatte. Dieses Schleifen wird so lange fortgesetzt, bis eine Fläche fertig ist, dann der Stein frisch gefasst und die folgenden Flächen auf dieselbe Weise abgeschliffen.

Das Demantbord erhält man entweder bei dem Aneinanderreiben der rohen Diamanten oder durch Zerreiben von unbrauchbaren Dia-

manten und Diamantsplittern in einem Stahlmörser zu einem feinen Pulver.

Es giebt Diamanten, welche so hart sind, dass sie nicht geschliffen werden können. Dieselben können nur zu Glaserdiamanten oder gepulvert zum Schleifen anderer Diamanten und Edelsteine benützt werden.

Die einfachste Form der geschliffenen Diamanten ist die der Rosetten, bei denen der untere Theil flach ist, der obere Theil, der im Ganzen 24 Facetten hat, eine aus sechs dreiseitigen Flächen gebildete Pyramide bildet.

Eine geschätztere Form als die Rosettenform ist die Form des Brillants, der den grössten Durchmesser in zwei Drittel der Höhe hat. Der obere Theil desselben, derjenige welcher aus der Fassung hervorragt und Pavillon oder Krone genannt wird, ist halb so hoch als der untere in der Fassung befindliche Theil, welcher Unterkörper oder Külasse heisst.

6. Anwendung.

Seine hauptsächlichste Verwendung findet der Diamant zu Schmuckgegenständen, indem er der geschätzteste aller Edelsteine ist. Doch auch ausserdem findet der Diamant in der Technik Verwendung. Er wird seiner grossen Härte wegen zu Zapfenlagern feiner Uhren verwendet. Er dient ferner, wie schon vorhin erwähnt wurde, zum Schleifen anderer harter Edelsteine, zum Bohren und hauptsächlich zum Schneiden des Glases.

Wenn man lange Zeit geglaubt hat, dass die Wirkung des Diamantes bei der Glasschneiderei darauf beruhe, dass der harte Diamant, indem er über Glas geführt wird, dieses blos oberflächlich ritzt, so geht dem entgegen aus den Untersuchungen Wollaston's hervor, dass beim Schneiden des Glases die rundliche Ecke des Diamantes allerdings zuerst das Glas ritzt, dass sie dann aber wie ein Keil in die Glasplatte eindringt und unter der geritzten Stelle einen fortlaufenden Sprung bildet. Es sind desshalb zu Glaserdiamanten geschliffene Diamanten mit vollkommen geraden Flächen nicht brauchbar, es ist vielmehr, damit der Diamant keilartig wirkt, nothwendig, dass die wirksame Ecke desselben aus gekrümmten Flächen gebildet wird, so wie sie nur der natürliche Diamant zeigt.

7. Graphit.

Diese Modification des Kohlenstoffs, die auch Reissblei, Wasserblei oder Plumbago genannt wird, findet sich in der Natur in

Form von derben schuppigen Massen. Die beiden Hauptfundorte sind bei Passau in Bayern und Borrowdale in England. Der Graphit ist grauschwarz, fühlt sich fettig an und färbt ab, worauf seine Verwendung zu Bleistiften beruht. Sein specifisches Gewicht ist = 2,25.

Während sich der Graphit in England so in der Natur vorfindet, dass aus demselben direct Bleistifte geschnitten werden können, muss der Passauer Graphit zuerst geschlemmt, dann mit feinstem Thon gemengt und gebrannt werden, ehe er so fest ist, dass er geschnitten werden kann.

Der Graphit wird ferner, mit Thon gemengt, verwendet zur Herstellung von Graphittiegeln, die sich durch ihre Feuerbeständigkeit und ihre Dichte auszeichnen.

8. Anthracit.

Der Anthracit steht in seinen Eigenschaften am nächsten der Steinkohle, von welcher er sich hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass er nur einen sehr geringen Wasserstoffgehalt zeigt. Da der Anthracit ausserdem äusserst compact ist, verbrennt er nur sehr schwer, doch immerhin noch viel leichter als Graphit. Von dem letzteren unterscheidet er sich auch noch durch seine dunklere Farbe. Ausser Wasserstoff enthält er neben seinem Hauptbestandtheil, dem Kohlenstoff, auch noch Aschenbestandtheile. Derselbe ist blättrig, giebt auf Papier einen schwarzen Strich und lässt sich leicht zerreiben. Sein specifisches Gewicht ist = 1,8.

Da wo er in grösseren Massen vorkommt, wie z. B. in manchen Gegenden Amerika's, wird er als Brennmaterial verwendet. Wird derselbe, ehe er zur Verbrennung gelangt, stark erhitzt, so giebt er eine sehr hohe Verbrennungswärme.

9. Kohlen aus Pflanzen- und Thiersubstanzen.

Alle organischen Stoffe des Thier- und Pflanzenreiches enthalten Kohlenstoff in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff oder mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, häufig auch mit Schwefel. Wenn man diese Stoffe bei Luftabschluss erhitzt, so entweichen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel mit einem Theil des Kohlenstoffs in Gestalt der verschiedensten flüchtigen chemischen Verbindungen, während gewöhnlich der grössere Theil des Kohlenstoffs als feuerbeständiger Rückstand, als Kohle zurückbleibt. Diese Kohle enthält neben den Aschenbestandtheilen der betreffenden organischen Substanz nur noch ganz geringe Quantitäten Wasserstoff, welche aber so fest an dem rückständigen Kohlenstoff haften, dass derselbe längere Zeit bei Weiss-

gluth erhalten werden muss, ehe er den letzten Rest des Wasserstoffs abgiebt. Will man chemisch reinen Kohlenstoff darstellen, so muss man sich vollkommen chemisch reiner organischer Verbindungen bedienen. So liefert z. B. Zucker, welcher längere Zeit in einem verschlossenen Gefäss, zuletzt bei Weissglühhitze, erhitzt wurde, chemisch reinen Kohlenstoff.

Der aus der einen oder anderen organischen Substanz durch Glühen bei Luftabschluss erhaltene Kohlenstoff ist immer amorph, meistens weich und zerreiblich, er ist schwarz, undurchsichtig, auf dem Bruch zuweilen glänzend, meistens matt. Das specifische Gewicht variirt zwischen 1,5 und 2,0 (Gaskohle sogar bis 2,36).

Häufig behält die Kohle die Form und Structur organischer Stoffe bei, aus welchen sie entstanden ist. Es zeigt sich dies z. B. bei der gewöhnlichen Holzkohle, die immer noch ganz deutlich die Structur des Holzes, sogar der Art des Holzes, welches verkohlt wurde, erkennen lässt. Andere Kohlen aus organischen Stoffen verlieren dagegen Form und Structur der betreffenden organischen Substanz vollkommen. Die Kohle ist dann häufig schwammig, blasig, porös, so die von Gummi, Zucker, Stärkemehl und anderen Stoffen. In diesem Falle zeigt die Kohle die Form, welche die verkohlende Substanz im Augenblick der Verkohlung hatte. Diese Stoffe schmelzen beim Erhitzen meist zuerst, die geschmolzene Masse schäumt in Folge der entweichenden Gase und Dämpfe auf, und indem dann diese aufgetriebene Masse beim Verkohlen fest wird, bleibt sie in der blasigen, schwammigen etc. Form zurück.

Pulverförmige Kohle erhält man durch Verkohlung unschmelzbarer Substanzen, die sich aber vorher schon in feinvertheiltem Zustand befunden haben müssen, z. B. Sägmehl; ferner wenn man eine organische Substanz mit einer grossen Quantität eines feinen feuerbeständigen Körpers, z. B. mit Sand mengt und erhitzt. Am feinsten vertheilt ist die Kohle, wenn sie sich aus einem Gas abscheidet, wie z. B. aus einer unvollständig brennenden Flamme (Russ).

Wenn man eine an und für sich flüchtige organische Verbindung durch eine glühende Röhre leitet, so scheidet sich die Kohle in Form eines dünnen Ueberzuges auf den Röhrenwandungen ab. Erhitzt man diese Röhren längere Zeit bei gleichmässiger Temperatur, so vereinigen sich die Kohlentheilchen zu einem sehr dichten und festen, zusammenhängenden Ueberzug, wie dies z. B bei den Retorten, in welchen zum Zweck der Gasbereitung Steinkohlen erhitzt werden, sich zeigt. Die auf solche Weise gebildete Kohle ist oft so hart, dass sie am Stahl Funken giebt und Glas ritzt.

Holzkohle. In die Klasse organischer Verbindungen, welche

neben Kohlenstoff im Wesentlichen noch Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, gehört das Holz. Bei näherer Untersuchung desselben finden wir, dass es sogar in trockenem Zustande nur ungefähr die Hälfte brennbarer Bestandtheile enthält, dass die andere Hälfte wesentlich aus Wasser besteht, welches dem Holz trotz der Trocknung noch als hygroscopisches Wasser anhaftet, zum Theil aber auch chemisch gebunden ist. Dieses Wasser muss bei der Verbrennung des Holzes verdampft werden, daher der verhältnissmässig geringe Wärmeeffekt desselben. Treibt man dasselbe aber vor der Verbrennung durch Verkohlung des Holzes aus, so bleibt im Wesentlichen, allerdings unter geringem Verlust an Kohlenstoff, reine Kohle zurück, welche einen viel höheren Wärmeeffect hervorbringt als das unverkohlte Holz. Dies ist der Zweck der Verkohlung des Holzes.

Die Verkohlung des Holzes wird meistens ausgeführt in den Meilern, das sind grosse Holzstösse, welche, um die Luft abzuhalten, mit einer Decke aus Erde bedeckt sind. Die erforderliche Hitze wird dadurch hervorgerufen, dass man den Meiler ansteckt und bei sehr schwachem Luftzutritt einen Theil des Holzes ganz langsam verbrennen lässt, so dass demnach die Verkohlungshitze durch das verkohlende Holz selbst hervorgebracht wird. Da bei dieser Verkohlung flüchtige Nebenproducte (Theer, Holzessig etc.) entstehen, die noch verwerthbar sind, wird die Verkohlung des Holzes neuerdings oft in geschlossenen Oefen ausgeführt, welche mit Condensationsapparaten zur Verdichtung der entweichenden Dämpfe in Verbindung stehen.

Die Holzkohle zeigt in ihrer äusseren Beschaffenheit die Eigenthümlichkeiten des Holzes, aus welchem sie stammt. Damit ist nicht gesagt, dass die Kohle ein und derselben Holzart immer gleich sei. Die Eigenschaften der Holzkohle hängen noch von anderen Umständen als blos von der Art des Holzes ab, welches verkohlt wurde. Die Kohle ein und derselben Holzart ist verschieden theils nach dem Alter und dem Standort des Holzes, theils nach der Temperatur, welcher das Holz bei der Verkohlung ausgesetzt wurde. Je dichter das Holz und je trockener der Boden, auf welchem dasselbe gewachsen ist, desto dichter ist auch die Kohle. Ebenso wird die Kohle um so dichter, je höher die Temperatur ist, bei welcher man verkohlt.

Diese Erfahrungen sind für die Praxis von Bedeutung. Handelt es sich z. B. um Herstellung einer Kohle, welche die Electricität leiten soll, so ist nur die Kohle brauchbar, welche bei der höchsten Temperatur gebildet wurde, denn nur die dichte Kohle ist ein guter Leiter für Electricität. Handelt es sich aber um Gewinnung einer leicht

brennbaren Kohle, so darf die Verkohlung, weil dichte Kohlen schwieriger brennen, bei nicht sehr hoher Temperatur von Statten gehen.

Die Art und Weise der Erhitzung des Holzes ist von grösstem Einfluss auf die Ausbeute an Kohle. Erhitzt man das Holz mit langsam aufsteigender Temperatur, so bleibt mehr Kohle zurück, als wenn man plötzlich sehr stark erhitzt. KARSTEN erhielt bei vergleichenden Versuchen, die er in dieser Richtung anstellte, folgende Resultate:

	bei rascher Erhitzung:	bei langsamer Erhitzung:
Junges Eichenholz	16,54	25,60
Altes Eichenholz	15,91	25,71
Junges Rothbuchenholz	14,87	25,87
Altes Rothbuchenholz	14,15	26,15
Junges Weissbuchenholz	13,12	25,22
Altes Weissbuchenholz	13,65	26,45
Junges Erlenholz	14,45	25,65
Altes Erlenholz	15,30	25,65
Junges Birkenholz	13,05	25,05
Altes Birkenholz	12,20	24,70
Junges Fichtenholz	14,25	25,25
Altes Fichtenholz	14,05	25,00
Junges Tannenholz	16,22	27,72
Altes Tannenholz	15,35	24,75
Junges Kiefernholz	15,52	26,07
Altes Kiefernholz	13,75	25,95
Lindenholz	13,30	24,60

Kohks. Diese Kohle wird erhalten durch Erhitzen der Steinkohle, selten anderer Kohlen bei Luftabschluss. Dabei findet ein ganz ähnlicher Prozess statt wie bei der Verkohlung des Holzes; es entweichen Wasserstoff und Sauerstoff, welche in der Steinkohle in noch beträchtlicher Menge enthalten sind, in Form von Wasser, ebenso eine bestimmte Quantität Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen und anderen flüchtigen Kohlenstoffverbindungen, während im Wesentlichen reiner Kohlenstoff, gemengt mit den mineralischen Bestandtheilen der Steinkohle, zurückbleibt. Die Steinkohlenkohks sind sehr hart (sie ritzen zuweilen sogar Glas), sehr dicht und glänzend, grau bis schwarz gefärbt und sind gute Leiter für Electricität und Wärme. Wegen ihrer grossen Dichte sind sie schwer zu entzünden und brauchen desshalb beim Verbrennen auch einen sehr starken Luftzug. Einmal im Brand, geben sie eine sehr bedeutende Hitze.

Je nach der Art der Steinkohle, die verkohlt wurde, haben die

gebildeten Kohks verschiedene Beschaffenheit. Sie sind mehr oder weniger dicht, blasig, mehr oder weniger zusammenhängend, zusammengebacken, nur gesintert oder sogar blos pulverförmig.

10. Absorbirende Wirkung.

Die Kohle hat wie alle porösen Körper die Fähigkeit, Gase in ihren Poren zu verdichten. Je poröser die Kohle ist, desto stärker ist ihre absorbirende Wirkung, und aus diesem Grunde ist die Holzkohle diejenige, welche die absorbirende Kraft im höchsten Grade besitzt. Die Absorption der Gase durch die Kohle ist bei 100° C. beinahe gleich 0, beginnt aber sehr bald unter 100° und nimmt mit sinkender Temperatur mehr und mehr zu. Es folgt daraus, dass wir aus einer Kohle, die sich bei gewöhnlicher Temperatur mit irgend einem Gas gesättigt hat, das sämmtliche absorbirte Gas durch Erhitzen wieder austreiben können. Ebenso entweicht das absorbirte Gas einer Kohle im luftleeren Raum.

Um die absorbirende Kraft einer Kohle gegenüber einer Gasart zu bestimmen, bringt man ein frisch ausgeglühtes gewogenes Stück der betreffenden Kohle in einen mit der Gasart angefüllten, durch Quecksilber von der Luft abgesperrten graduirten Cylinder. Indem die Kohle das Gas absorbirt, verschwindet ein Theil des Gases und aus der Verringerung des Gasvolumens ist die absorbirende Kraft der Kohle zu ersehen.

Wenn auch die Holzkohle die am stärksten absorbirende Kohle ist, so variirt das Absorptionsvermögen der verschiedenen Holzkohlen unter sich dennoch sehr bedeutend. Ganz leichte Kohlen mit sehr grossen Poren und sehr dichte Kohlen absorbiren weit weniger Gas, als Kohlen von mittlerer Porosität. Es absorbirt z. B. die leichte, aber sehr grossporige Fichtenkohle nur etwa halbsoviel Gas als die dichtere Buchsbaumkohle. Ebenso ist von Einfluss die mechanische Zertheilung. Sehr feines Kohlenpulver z. B., sowie auch sehr grosse Kohlenstücke verdichten weniger Gas, als kleinere Kohlenstücke. Der Grund ist leicht einzusehen. Bei ganz feinem Kohlenpulver sind die Poren durch zu weit getriebene Zerkleinerung sehr vermindert, bei grossen Kohlenstücken ist eine Communication der Poren im Inneren des Stückes nach der Oberfläche desselben wegen des weiten Weges sehr erschwert, zum Theil sind sie ganz abgeschlossen, während bei kleineren Stücken alle Poren geöffnet sind und mit der Oberfläche communiciren.

Wenn die Kohle mit einer Gasart gesättigt ist, absorbirt sie von einem anderen Gase nur noch äusserst wenig, desshalb verliert auch die Kohle beim Liegen an der Luft dadurch, dass sie sich mit den

atmosphärischen Gasen sättigt, ihre absorbirende Wirkung und wird erst wieder wirksam, wenn man sie ausglüht. Eine sehr grosse Verschiedenheit zeigt ein und dieselbe Kohle in Bezug auf die Menge des Gases, welches sie zu absorbiren im Stande ist. Nach SAUSSURE absorbirt

1 Volumen frisch ausgeglühte Buchsbaumkohle

90	Vol.	Ammoniakgas,	35	Vol.	ölbildendes Gas,
85	„	Chlorwasserstoffgas,	9,4	„	Kohlenoxydgas,
65	„	Schweflige Säure,	9,25	„	Sauerstoffgas,
55	„	Schwefelwasserstoffgas,	7,5	„	Stickstoffgas,
40	„	Stickoxydulgas,	1,75	„	Wasserstoffgas.
35	„	Kohlensäure,			

Frisch geglühte Kohle kann desshalb dazu benützt werden, aus Räumen schädliche und übelriechende Gase zu entfernen.

Dadurch dass die Kohle die Gase, welche sie absorbirt, in ihren Poren verdichtet, erhöht sie die Affinität dieser Gase in hohem Grade. Hat man z. B. ein Stück Holzkohle mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und bringt dasselbe in Sauerstoffgas, so findet, oft sogar unter Explosion, eine heftige Einwirkung der beiden Gase aufeinander statt, es bildet sich Wasser und schweflige Säure. Lässt man statt reinem Sauerstoffgas blos atmosphärische Luft wirken, so verbindet sich der Sauerstoff derselben langsam mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, während der Schwefel sich als solcher abscheidet. Dieser letztere Prozess findet in der Natur vielfach statt, überall da wo die Luft mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart poröser Stoffe zusammentrifft.

Sowie man die absorbirende Wirkung der Kohle dazu benützt, um die Luft von übelriechenden Stoffen zu befreien, wird sie auch dazu verwendet, um Flüssigkeiten von übelriechenden Beimengungen zu befreien, denn sie absorbirt die meisten übelriechenden Stoffe mit grosser Energie. Um z. B. dem Branntwein aus Korn oder Kartoffeln das unangenehme Fuselöl zu entziehen, wird derselbe blos einige Zeit über Kohle gestellt und dann destillirt (siehe Weingeist im 2. Band). Auch stark riechenden Flüssigkeiten, wie Parfümerien, Liqueuren, werden durch längere Berührung mit Holzkohle die riechenden Stoffe entzogen und sie werden geruchlos.

Eine weitere eigenthümliche Wirkung übt die Kohle auf gelöste Farbstoffe: sie entzieht den meisten gefärbten Flüssigkeiten ihren Farbstoff, indem sie denselben in ihren Poren verdichtet. So kann man rothen Wein durch Kohle entfärben, ebenso Cochenillelösungen, eine Abkochung von Krapp, neutrale Lösung von Indigschwefelsäure etc. Von dieser entfärbenden Wirkung der Kohle macht

man in der Technik in ausgedehntem Maasse Gebrauch, vor Allem in der Zuckerfabrikation: zur Entfärbung des Zuckersaftes bei der Rohzuckerbereitung, zur Entfärbung der Lösung des Rohzuckers bei der Raffinerie (s. Zuckerfabrication im 2. Band).

In Bezug auf das Entfärbungsvermögen unterscheiden sich die verschiedenen Kohlenarten sehr wesentlich von einander. Die am stärksten entfärbende Kohle ist die stickstoffhaltige Thierkohle, und sie wird desshalb auch vorzüglich als Entfärbungsmittel in der Technik angewendet.

Wenn die Kohle mit Farbstoff gesättigt ist, wirkt sie nicht weiter entfärbend, sie erhält aber ihre entfärbende Wirkung wieder, wenn man ihr den Farbstoff durch Lösungsmittel entzieht oder denselben durch einen Gährungsprozess, auch durch Glühen unter Abschluss der Luft zerstört. Man nennt diesen Prozess die Wiederbelebung der Kohle.

Wenn die Kohle an der Luft liegt, nimmt sie aus derselben die Feuchtigkeit auf, und zwar so rasch, dass die Kohle schon nach wenigen Tagen soviel Wasser aufgenommen hat, als sie überhaupt zu absorbiren im Stande ist.

Nach Chevreuse zeigen 100 Theile Kohle in einer mit Feuchtigkeit fast gesättigten Luft folgende Absorptionsverhältnisse:

	Nicht geglühte Pappelholzkohle	Geglühte Pappelholzkohle	Nicht geglühte Pockholzkohle	Geglühte Pockholzkohle
1ter Tag .	1,76	1,53	0,58	0,21
3ter Tag .	2,35	2,30	0,82	0,40
30ter Tag .	2,35	2,35	1,19	0,94

Viel mehr Wasser absorbirt die Kohle, wenn sie in Wasser eingetaucht wird. In diesem Fall absorbiren 100 Theile:

Nicht geglühte Pappelholzkohle	75,3
Geglühte „	48,2
Nicht geglühte Pockholzkohle	7,7
Geglühte „	4,6

Da die Kohlen im Handel nach Gewicht verkauft werden, ist auf diese Eigenschaft derselben, Wasser festzuhalten, Rücksicht zu nehmen, denn das Wasser hat den doppelten Nachtheil, dass es das Gewicht der Kohle vermehrt und dass die Kohle dadurch, dass das anhaftende Wasser verdampft werden muss, an Wärmeeffekt verliert. Ganz frei von mechanisch anhaftendem Wasser sind übrigens die Kohlen des Handels niemals, sie enthalten im Durchschnitt immer 8—12 p.C. Wasser.

11. Kohle als Farbe, Kienruss etc.

Kohle wird schon seit langer Zeit zum Zeichnen und Schreiben verwendet. Am besten eignet sich hiezu die Pflanzenkohle, da sie wegen ihrer Weichheit auf Papier am leichtesten abfärbt. In früheren Zeiten wurde ferner die Dinte aus Holzkohle bereitet, indem man diese fein pulverte und mit einer schleimigen Flüssigkeit mengte.

Die chinesische Tusche wird aus dem Russ von verbranntem Sesamöl, seltener aus anderen Russsorten bereitet, welchen man mit Leim- oder Gummiwasser anmacht und dann wieder trocknet. Häufig wird der Tusche noch irgend ein aromatischer Bestandtheil, Campfer u. a., zugesetzt, wodurch aber seine wesentlichen Eigenschaften nicht geändert werden.

Die Druckerschwärze ist feinvertheilteste Kohle, welche mit trocknendem Leinölfirniss zu einem dünnen Brei angerührt ist.

Im Uebrigen werden die Pflanzenkohlenfarben nach ihrem Ursprung benannt, denn sie zeigen je nachdem verschiedene Eigenschaften, sind mehr oder weniger dicht, mehr oder weniger schwarz etc.

Die Spindelholzkohle oder Reisskohle wird erhalten durch Verkohlen geeigneter Stücke des Holzes vom Spindelbaum in eisernen, zur Rothgluth erhitzten Tiegeln oder Cylindern, welche luftdicht verschlossen sind und nur eine kleine Oeffnung haben, durch welche die Producte der trockenen Destillation entweichen können. Nachdem die Gefässe erkaltet sind, wird die Kohle herausgenommen und in die Form der Stifte zerschnitten, wie sie im Handel zu haben sind.

Das Rebschwarz wird durch Verkohlung von Rebholz dargestellt.

Das spanische Schwarz ist das Product der Verkohlung von Korkholzabfällen. Es ist eine durch grosse Weichheit und lockere Consistenz ausgezeichnete Kohle.

Das Frankfurter Schwarz wird erhalten durch Verkohlen eines Gemenges von Traubenkämmen mit getrockneter Weinhefe. Zuweilen wird diesem Gemisch noch ein Zusatz von Pfirsichsteinen und von Knochen- und Elfenbeinabfällen gegeben. Je nachdem die vegetabilische oder die animalische Kohle vorherrscht, zeigt die Kohle verschiedene Farbennüancen: sie ist mehr blauschwarz bei vorwaltender Pflanzenkohle, mehr braunschwarz, wenn die Thierkohle in grösserer Menge vorhanden ist. Meistens werden vor der Verwendung die löslichen Mineralstoffe, die diese Kohle enthält, durch Waschen mit Wasser entfernt. Seine hauptsächlichste Verwendung findet dieses Schwarz in der Kupferdruckerei.

Der Kienruss ist unstreitig diejenige Form der Kohle, in welcher diese am häufigsten als Farbstoff angewendet wird. Derselbe ist eine sehr fein vertheilte Kohle, welche erhalten wird durch unvollständige Verbrennung von Fetten, Oelen, Harzen, harzreichen Hölzern, Theer, Steinkohlen etc.

Der Russ ist ein Bestandtheil einer jeden Leuchtflamme, es beruht ja das Leuchten der Flamme darauf, dass feine Kohlenpartikelchen in den brennenden Gasen der Flamme in glühenden Zustand versetzt werden. Reichen die leichter verbrennlichen Gase oder reicht die die Flamme umgebende Luft, resp. der Sauerstoff derselben nicht hin, um diese Kohlenpartikelchen zu verbrennen, so scheiden sie sich in fester Form, in Form von Flocken ab, die Flamme russt.

Im Grossen wird der Kienruss meist in folgender Weise gewonnen. Man lässt die vorhin genannten Brennmaterialien bei mangelndem Luftzutritt an dem Eingange eines gemauerten Kanals in einem gemauerten Ofen oder in einem gusseisernen Gefäss verbrennen, leitet die Verbrennungsproducte durch einen langen gemauerten Kanal in eine damit in Verbindung stehende hölzerne oder auch gemauerte Kammer. Von der Decke dieser Kammer hängt eine grosse Kappe aus Flanell herab, welche fast die ganze Kammer ausfüllt und auf deren Oberfläche sich der meiste Russ absetzt. In diese Kammer gelangt natürlich nur der lockere, leichte Russ, während sich der dichtere, schwerere unterwegs in dem Kanal ablagert. An manchen Orten leitet man die Verbrennungsproducte, nachdem sie sich in dem Kanal abgekühlt haben, durch eine Reihe miteinander in Verbindung stehender Säcke, in welchen sich der Russ ansetzt.

In einzelnen Gegenden Frankreichs gewinnt man den Kienruss einfach auf die Weise, dass man harzige Substanzen, Harzabfälle etc. in einer hölzernen Kammer, deren Wände mit grobem Zeug bekleidet sind, verbrennt. Dabei befinden sich die harzigen Substanzen in einem Gefäss aus Thon oder Eisen. Der entstehende Russ schlägt sich auf dem rauhen Zeug nieder und wird nach vollendeter Verbrennung aufgesammelt.

In der Nähe von Saarbrücken wird durch Verbrennung von Steinkohlen ein weniger reiner Kienruss dargestellt, der für gewöhnliche Oelfarben ganz brauchbar ist. Der dort gebräuchliche Apparat besteht aus einem langen, wenig ansteigenden gemauerten Kanal, in welchem die Steinkohlen bei mangelndem Luftzutritt verbrannt werden und durch welchen die Verbrennungsproducte in einen gewölbten Raum gelangen, worin sich ein Theil des Russes ablagert. Aus diesem ersten Raum gelangen die russhaltigen Verbrennungsgase in einen zweiten

kleineren Raum und von da in einen dritten, der in senkrechter Richtung über dem zweiten angebracht ist und welcher direct mit dem Kamin in Verbindung steht. Die Producte der drei aufeinanderfolgenden Kammern werden, da sie ihrer Qualität nach verschieden sind, getrennt aufgesammelt. In der ersten Kammer befindet sich der unreinste, in der letzten der reinste Russ. Die Ausbeute an Russ ist verhältnissmässig sehr gering: 1000 Theile Steinkohle geben nur etwa 33 Theile Kienruss. Als werthvolles Nebenproduct erhält man aber immer noch 400—500 Theile Kohks, welche als Product der unvollständigen Verbrennung zurückbleiben.

Ehe der Kienruss verpackt wird, muss er meist noch gesiebt werden. Seine Verpackung geschieht entweder in Säcken oder in länglichen Tönnchen, auch in Fässern. Verpackt man in Säcke, so müssen dieselben vorher, damit der Kienruss nicht durch die Maschen dringt, in thonhaltiges Wasser gelegt und damit gebürstet werden, wodurch sich die Maschen verstopfen.

Der käufliche Kienruss ist kein reiner Kohlenstoff, er enthält immer eine Reihe anderer Stoffe, wie aus der folgenden Analyse eines Kienrusses, die Braconnot ausführte, hervorgeht:

Kohlenstoff	79,1
Harzartige Substanzen	5,3
Brenzligölige Substanzen	1,7
Ulmin	0,5
Schwefelsaures Ammoniak	3,3
Schwefelsaures Kali	0,4
Schwefelsaurer Kalk	0,8
Phosphorsaurer Kalk (stark eisenhaltig)	0,3
Chlorkalium	Spuren
Quarziger Sand	0,6
Wasser	8,0
	100,0.

Den käuflichen Kienruss kann man dadurch reinigen, dass man ihn in gutverschlossenen Tiegeln oder Cylindern scharf ausglüht, wodurch die harzigen und anderen organischen Stoffe zerstört werden. Um ihn auch noch von den mineralischen Stoffen zu befreien, kann man ihn mit Salzsäure, dann mit Wasser auswaschen, wodurch sämmtliche Salze extrahirt werden und reine Kohle mit der ganz geringen Quantität Sand, die der Kienruss schon enthielt, zurückbleibt.

Mit der Benennung Lampenschwarz bezeichnet man eine Sorte von besonders feinem Kienruss, die gewonnen wird durch Verbrennung

von gewöhnlichem Oel, von Mineralölen, von Fettabfällen etc. in eigens dafür construirten Lampen.

Aus Fig. 9 und 10 ist die Einrichtung des ganzen Apparates zu ersehen. Das Oel wird in das Gefäss A gegeben, in welchem man das Niveau mit Hülfe des mit Oel gefüllten Ballons B, der über A gestülpt ist, möglichst constant erhält. Aus dem Gefäss A fliesst das Oel in den Ansatz C, der an seinem anderen Ende rechtwinklig in die Höhe gebogen ist und dessen Mündung sich mit dem Niveau des Oeles in A auf ein und derselben Höhe befinden muss. In dem Ansatz be-

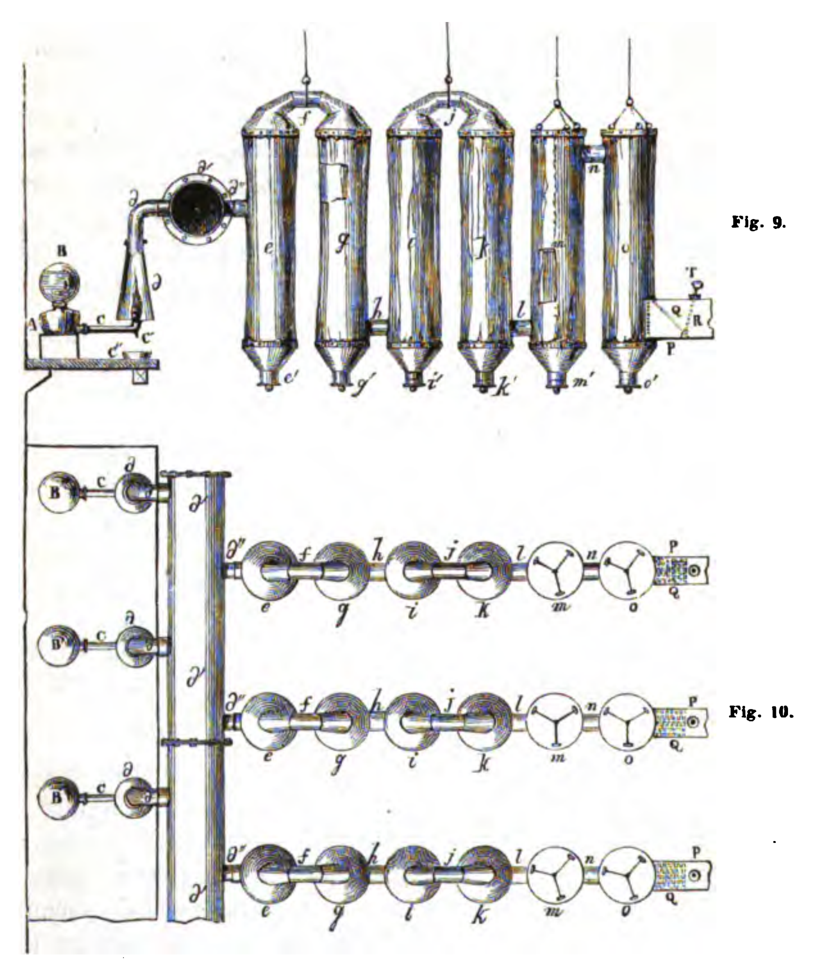


Fig. 9.

Fig. 10.

findet sich ein Baumwolldocht; bei C′ eine Rinne, durch welche das etwa übersteigende Oel in das unterstehende Gefäss C″ abgeleitet wird. Die Flamme ist mit einem conischen Mantel d umgeben, welcher in

eine Röhre d endigt. Durch diese Röhre werden die russhaltigen Verbrennungsprodukte zunächst in die weite, horizontal liegende Röhre d'd' geleitet. In letztere Röhre werden die Verbrennungsproducte von acht, zehn und noch mehr Flammen geleitet, welche in einer Entfernung von 1,8 Meter voneinander angebracht sind, welche Einrichtung an Fig. 10 ersichtlich ist.

Das weite Rohr d' dient dazu, den russhaltigen Rauch abzukühlen, sowie zur Ansammlung von Wasser und anderen Flüssigkeiten, die sich aus dem Rauch niederschlagen. Aus demselben gelangt der Rauch in einen ersten Sack aus starker und dichter Leinwand von circa 3—4 Meter Höhe und 90 Centimeter Durchmesser, welcher unten durch eine Klappe oder einen Schieber e' verschlossen ist. Das obere und untere Ende des Sackes wird gebildet durch trichterförmige Ansätze aus Kupferblech. Der obere Ansatz endigt in ein weites Ansatzrohr f, durch welches der Rauch in den zweiten Sack g geleitet wird, der ganz dieselbe Einrichtung wie der erste hat. Aus dem zweiten Sack gelangt der Rauch durch h in den dritten Sack i, von da nach k u. s. w. bis in den letzten o. Im Ganzen sind immer sechs bis acht Säcke hintereinander angebracht, in welchen sich der Kienruss ablagert.

An dem unteren Theil jedes letzten Sackes ist ein horizontaler Kanal P angebracht, in welchem sich an Scharnieren befestigte Rahmen Q, mit Drathnetz überspannt, befinden.

Indem der Rauch aus dem letzten Sack o in den Kanal P gelangt, werden die letzten Reste des mitgeführten Kienrusses durch das Drahtnetz zurückgehalten. Solcher Siebe kann man zwei, drei und noch mehr hintereinander anbringen. Da das Sieb Q durch das Ansetzen des Russes sehr bald verstopft und der Zug dadurch gehemmt wird, muss man dasselbe von Zeit zu Zeit durch Aufheben mittelst des Stabes T und rasches Zurückfallenlassen, wodurch der Russ herabfällt, reinigen. Das andere Ende des Kanals P endigt in einem Kamin, an welchem man den Luftzug, der durch den ganzen Apparat geht, nach Belieben reguliren kann.

Das Herausnehmen des Kienrusses geschieht einfach in der Weise, dass man unter den zu leerenden Sack ein Gefäss stellt und den Verschluss am unteren Ende desselben öffnet, worauf der grösste Theil herausfällt. Um den letzten Rest des Kienrusses herauszubringen, schlägt man die Säcke von Aussen mit einem Stock.

Die Anordnung des Apparates gestattet, dass die Producte in den verschiedenen Säcken getrennt aufgesammelt werden können. Man trennt in den meisten Fällen das Product aus dem ersten Sack von den übrigen, weil dasselbe unreiner ist und vor Allem viel harzige

und andere Beimengungen enthält. Dieselbe Einrichtung hat man neuerdings auch mit Erfolg bei der Fabrikation des Zinkweiss (siehe dieses) in Anwendung gebracht.

12. Chemische Eigenschaften und Verbindungen der Kohle.

Die Kohle gehört im Allgemeinen zu den gegen chemische Einwirkungen indifferenteren Stoffen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die Luft auch in längster Zeit nicht auf dieselbe ein. Es beweist dies unter Anderem die vollständig unveränderte Dinte, welche sich auf den circa 2000 Jahre alten Manuscripten in Herculanum gefunden hat. Jene Dinte besteht aus feinvertheilter Kohle, die mit einer schleimigen Flüssigkeit angerührt war. Diese Unveränderlichkeit der Kohle ist auch der Grund, wesshalb sich Holz, welches oberflächlich verkohlt ist, sogar in feuchtem Boden sehr lange Zeit hält, ohne zu faulen.

Bei erhöhter Temperatur verbindet sich dagegen die Kohle sehr leicht mit Sauerstoff, und zwar ohne sich dabei zu verflüchtigen, aus welchem Grunde die chemisch reine Kohle auch nicht mit Flamme brennt; denn nur diejenigen Stoffe, welche sich durch die Erhitzung vor ihrer Verbrennung verflüchtigen oder flüchtige Zersetzungsproducte liefern, brennen mit Flamme.

Bei der Verbrennung des Kohlenstoffs können je nach Umständen zwei verschiedene Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff entstehen. Verbrennt die Kohle bei mangelndem Luftzutritt, so entsteht die niederere Oxydationsstufe, das Kohlenoxyd $= CO$ oder $\bar{C}\bar{O}$, in einem Ueberschuss von Luft verbrennend, liefert die Kohle Kohlensäure $= CO^2$ oder $\bar{C}\bar{O}^2$. Bei der Verwendung der Kohle zur Hervorbringung von Wärme ist desshalb eine der Hauptbedingungen, der brennenden Kohle soviel Sauerstoff zuzuführen, dass sie vollständig zu Kohlensäure verbrennen kann, denn wie bedeutend der Verlust an Wärmeeffect ist, wenn man nur bis zum Kohlenoxyd verbrennt, ist aus folgenden Versuchen Péclet's zu ersehen:

1 Kilogramm Kohle mit soviel Luft verbrannt, dass sich Kohlensäure bilden konnte, gab soviel Wärme, dass damit von 0° auf 100° erhitzt werden konnte ein Quantum Wasser von	71,75 Kilogr.
1 Kilogr. Kohle blos mit soviel Luft verbrannt, dass sich Kohlenoxyd bilden konnte, gab nur soviel Wärme, um von 0° auf 100° zu erhitzen . .	13,86 Kilogr.
	57,89 Kilogr.

Demnach beträgt der Verlust bei Verbrennung der Kohle blos zu Kohlenoxyd für 71,75 nach Péclet 57,89, also ungefähr 80 p.C. der

Wärmemenge, welche die Kohle bei vollständiger Verbrennung zu liefern im Stande wäre. *

Ausser Kohlenoxyd und Kohlensäure giebt es noch eine dritte Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff, welche sich im Naturreich vielfach verbreitet findet, die **Oxalsäure** = $C^2O^3, 2HO$ oder $\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$, die aber nicht in wasserfreiem Zustande bekannt ist. Sie findet sich vornehmlich im Holz, auch in den Blättern verschiedener Pflanzen verbunden mit Kalk, seltener mit Kali oder Natron. Auch im thierischen Organismus findet sich Oxalsäure. Dieselbe kann künstlich erhalten werden durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker, Stärke und andere organische Stoffe, auch durch Einwirkung von Kali- oder Natronhydrat auf Cellulose. Letztere Reaction wird benützt zur Darstellung der Oxalsäure im Grossen.

Ebenso wie der Sauerstoff wirkt auch der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Kohle ein; leitet man aber die Dämpfe

---

* PÉCLET bestimmte auch für andere Substanzen den Wärmeeffect; er fand dabei, dass

1 Kilogr. Wasserstoff erhitzt bei seiner Verbrennung von 0° auf 100° ein Quantum Wasser von . . . . . . 347,42 Kilogr.

1	»	Sumpfgas	120,32 »
1	»	Terpentinöl	108,36 »
1	»	Olivenöl	98,32 »
1	»	Aether	94,30 »
1	»	Steinkohle	75,00 »
1	»	Alkohol	70,55 »
1	»	Holzkohle (sehr trocken)	70,00 »
1	»	Kohks (0,15 Aschengehalt)	60,00 »
1	»	Torfkohle (veränderlich je nach Aschengehalt)	58,00 »
1	»	ausgetrocknetes Holz	36,00 »
1	»	trockener Torf	48,00 »

FABRE und SILBERMANN, welche sehr genaue Versuche anstellten, fanden folgende Resultate:

1 Kilogr. Wasserstoff erhitzt bei seiner Verbrennung von 0° auf 100° ein Quantum Wasser von . . . . . . 344,62 Kilogr.

1	»	Holzkohle	80,80 »
1	»	Gaskohle (Ueberzug aus Gasretorten)	80,47 »
1	»	Graphit	77,96 »
1	»	ölbildendes Gas	118,57 »
1	»	Alkohol	71,83 »
1	»	Holzgeist (Methylalkohol)	53,07 »
1	»	Schwefel (vor längerer Zeit geschmolzen u. krystallisirt)	22,21 »
1	»	Schwefelkohlenstoff	34,01 »

Ueber den Wärmeeffect verschiedener Hölzer und Kohlen siehe im 2. Band.

des Schwefels über rothglühende Kohlen, so vereinigen sie sich zu Schwefelkohlenstoff $= CS^2$ oder CS^2. Man bedient sich dieser Verbindung neuerdings vielfach in der Technik (siehe diesen Artikel weiter unten).

Wenn man Wasser über hellrothglühende Kohle leitet, so wird es unter Freiwerden von Wasserstoffgas und Bildung von Kohlenoxydgas und Kohlensäure zersetzt.

Dass die Kohle unreinem Wasser organische Farbstoffe, sowie andere organische, namentlich übelriechende Substanzen entzieht, wurde ausführlicher unter dem Kapitel „absorbirende Wirkung der Kohle" besprochen.

Bei der Einwirkung von Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure auf Kohle bildet sich Kohlensäure unter Freiwerden von Chlor, Brom oder Jod. Beim Erhitzen der Salze jener Säuren mit Kohle entsteht ebenfalls Kohlensäure, aber es bleiben die Haloide, an das betreffende Metall gebunden, als Haloidsalz zurück.

Schwefelsäure wirkt schon bei 100—200° auf Kohle ein: es entsteht ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure, indem der Schwefelsäure ein Theil des Sauerstoffs entzogen wird, der sich mit dem Kohlenstoff vereinigt. Sie selbst wird dadurch zu schwefliger Säure reducirt.

Leitet man schweflige Säure über rothglühende Kohlen, so entsteht Kohlenoxyd, Schwefel und Schwefelkohlenstoff.

Bei ziemlich niedriger Temperatur wirkt die Salpetersäure auf Kohle ein: es bildet sich Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff neben Kohlensäure und Kohlenoxyd. Leitet man Salpetersäure über rothglühende Kohle, so entsteht neben Kohlensäure oder Kohlenoxyd (je nachdem Kohle oder Salpetersäure überschüssig ist) nur Stickstoff.

Eine ausgedehnte Anwendung macht man von der Einwirkung der Kohle auf die meisten Metalloxyde. Glüht man diese mit Kohle, so geben sie ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff ab und unter Entweichen von Kohlenoxyd wird regulinisches Metall abgeschieden. So bei der Darstellung des Zinns, des Zinks, Eisens, Kupfers, Blei's etc. In manchen Fällen, wie z. B. bei der Gewinnung des Eisens, verbindet sich dabei ein Theil des Kohlenstoffs mit dem Metall.

Kohlenwasserstoffverbindungen.

1. Zusammensetzung. 2. Sumpfgas. 3. Sicherheitslampen. 4. Oelbildendes Gas. 5. Weitere Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

1. Zusammensetzung.

In allen Kohlenwasserstoffen, welche in freiem Zustande existiren, ist mit dem Kohlenstoff eine paare Anzahl von Wasserstoffatomen verbunden. Gehen wir ferner von den alten Atomgewichten aus, so giebt es keine Kohlenwasserstoffverbindung, in welcher weniger als zwei Atome Kohlenstoff enthalten sind.*

Es giebt eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche ganz die gleiche procentische Zusammensetzung zeigen, wie z. B. das ölbildende Gas (Aethylen), Propylen, Butylen, Amylen etc., welche aber dennoch in ihren physicalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich verschieden sind. Es kommen den Molekülen dieser Verbindungen verschiedene Formeln zu, während das Mengenverhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff gleich bleibt; es ist

	nach alten Atomgewichten		nach neuen Atomgewichten
Oelbildendes Gas (Aethylen) .	C^4H^4	oder	C^2H^4
Propylen	C^6H^6	„	C^3H^6
Butylen	C^8H^8	„	C^4H^8
Amylen	$C^{10}H^{10}$	„	C^5H^{10} etc.

Eine geringe Zahl der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die meisten sind flüssig, wie z. B. Terpentinöl, Benzol, die Kohlenwasserstoffe des Erdöls etc., oder sie sind fest, wie das Naphthalin, die Paraffin-Kohlenwasserstoffe etc.

Trotzdem es eine ungewöhnlich grosse Zahl von Kohlenwasserstoffen giebt, lässt sich nur ein einziger durch directe Vereinigung von

---

* Dies und der Umstand, dass es überhaupt keine organische Verbindung giebt, in welcher weniger als zwei alte Atome Kohlenstoff vorkommen, gab den ersten Grund ab zur Verdopplung des Kohlenstoffatoms, welcher Verdopplung diejenige einer Reihe anderer Atome nachfolgte.

Kohlenstoff und Wasserstoff darstellen. Dieser eine ist das Acetylen = C^4H^2 oder C^2H^2, welches entsteht, wenn man den electrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen, die sich in einer Wasserstoffatmosphäre befinden, längere Zeit wirken lässt.

2. Sumpfgas.

Eigenschaften. — Das Sumpfgas, auch Grubengas, feuriger Schwaden oder leichter Kohlenwasserstoff genannt, ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches in Wasser nur sehr wenig löslich ist und sich weder durch Druck, noch auch durch Kälte zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Sein specifisches Gewicht ist = 0,554; seine chemische Zusammensetzung = C^2H^4 oder CH^4.

Dasselbe wirkt eingeathmet nicht giftig, kann aber das Athmen, ebensowenig die Verbrennung unterhalten. Es ist brennbar und brennt mit gelblicher, schwach leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure. Mit Luft oder mit Sauerstoff in bestimmten Verhältnissen gemengt explodirt es mit grösster Heftigkeit, wenn es mit einer Flamme in Berührung kommt.

Darstellung. — Um künstlich reines Sumpfgas zu erhalten, erhitzt man am besten ein Gemenge von essigsaurem Natron und Kali- oder Kalkhydrat oder den beiden letzteren zusammen in einer Glasretorte und sammelt das Gas, wie es beim Sauerstoff (S. 28, Fig. 1) beschrieben ist, über Wasser in einer Wanne oder in einem Gasometer (S. 29, Fig. 2) auf. In der Retorte bleibt als Rückstand kohlensaures Natron und kohlensaures Kali oder kohlensaurer Kalk, je nachdem man Kali- oder Kalkhydrat in Anwendung gebracht hatte.

Natürliches Vorkommen. — Das Sumpfgas bildet sich vorzüglich in Sümpfen und stagnirenden Wassern, an deren Boden sich pflanzliche Stoffe befinden, denn indem diese letzteren in Berührung mit Wasser bei mangelndem Luftzutritt faulen, entsteht immer eine beträchtliche Quantität dieses Gases. Die Gasblasen, die solchen sumpfigen Wassern namentlich, wenn deren Boden mit einem Stock aufgerührt wird, entsteigen, sind im Wesentlichen Sumpfgas, nur gemengt mit wenig Kohlensäure und Stickstoffgas. Will man dasselbe aufsammeln, so stülpt man über der Stelle, an welcher die Blasen in die Höhe steigen, eine mit Wasser gefüllte Flasche um und leitet die Blasen mittelst eines Trichters in den Hals der Flasche.

An einzelnen Stellen entströmt dieses Gas direct der Erdoberfläche. In Italien finden sich derartige Sumpfgasquellen an dem nördlichen Abhange der Apenninen bei Velleja, Pietramala, Barigazzo etc., in Frankreich bei St. Barthelemy, in England in der Gegend von Lancaster

und Bosely, auch in Persien und in Mexico. Das Gas strömt meist zugleich mit einem Kochsalz enthaltenden Schlamm aus dem Boden, wesshalb man diese Quellen Schlammvulkane nennt. Es scheint übrigens nicht wahrscheinlich, dass diese Quellen nur vulkanischer Natur sind, denn sie zeigen sich auch in Gegenden, wie z. B. die französischen und englischen, welche sehr weit entfernt von Vulkanen sind. Das Vorkommen in Gemeinschaft mit Schlamm deutet darauf hin, dass auch dieses Sumpfgas durch Faulen organischer Stoffe entstanden ist.

In grosser Menge findet sich dieses Gas in den Steinkohlengruben, daher seine Benennung Grubengas. Dasselbe ist ursprünglich in Spalten zwischen den Kohlen eingeschlossen, aus welchen es, sowie die Spalten durch den Abbau geöffnet werden, in die Gänge der Steinkohlenbergwerke strömt. Mengt sich das Grubengas hier mit atmosphärischer Luft, so bildet sich ein explosives Gemisch, welches mit den zerstörendsten Wirkungen explodirt, sobald der Bergmann mit einem Lichte in dasselbe geräth. Der Bergmann nennt die Erscheinung „feuriger Schwaden“ oder „schlagendes Wetter“.

Dass diese Explosionen für den Grubenarbeiter so gefährlich sind, hat seinen Grund in der durch die Verbrennungswärme plötzlich eintretenden enormen Ausdehnung der Gase, wodurch die Arbeiter mit grösster Gewalt fortgeschleudert oder die Gruben verschüttet werden.

2. Sicherheitslampen.

Die Nähe eines schlagenden Wetters kann der Arbeiter an der Flamme seiner Lampe bemerken. Durch die geringe Menge von Grubengas, die schon in grösserer Entfernung von dem explosiven Gemisch der Luft beigemengt ist, verlängert sich die Flamme und sie brennt, je mehr der Gehalt an Grubengas zunimmt, immer mehr und mehr bläulich. Ist die Gefahr einer Explosion zu befürchten, so thut der Arbeiter am besten daran, sich platt auf den Boden zu legen und sich so in gefahrlose Theile des Schachts zu bewegen, weil er in dieser Lage bei eintretender Explosion am wenigsten Wiederstand darbietet.

Luftcirculation in den Schachten. Eine Methode, um die Gefahr von Explosionen zu vermeiden, besteht darin, dass durch einen künstlichen Luftzug ein starker Luftwechsel in den Schachten hergestellt wird. Auch in Steinkohlenbergwerken, in welchen sich nur zuweilen schlagende Wetter zeigen, ist eine Luftcirculation schon aus dem Grunde nothwendig, weil ohne diese sich die explodirenden Gasgemenge allmälig ansammeln. Denn wenn auch nur selten plötzlich grosse Mengen von Grubengas auftreten, so findet doch in vielen Gruben ein fortwährendes Freiwerden kleiner Mengen von Sumpfgas statt, welche,

wenn sie Zeit haben, sich an einer Stelle des Schachtes anzusammeln, dennoch Explosionen verursachen.

Die Steinkohle aus Gruben mit schlagenden Wettern enthält meist in den kleinsten hohlen Räumen Sumpfgas eingeschlossen, was sich daran zeigt, dass diese Kohlen beim Erhitzen durch die Ausdehnung des eingeschlossenen Gases, oft schon für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur unter einem mehr oder weniger starken Knall zersprengt werden. Die frisch ausgebrachten Kohlen solcher Gruben entwickeln häufig solche Mengen Sumpfgas, dass man dasselbe an der Oberfläche der Tonnen, in welchen sie zu Tage gefördert werden, anzünden kann.

Die Vorrichtung zur Herstellung des künstlichen Luftzuges besteht gewöhnlich in folgender Einrichtung: in das Bergwerk führen zwei Luftschachte, an der Mündung des einen befindet sich ein Ofen mit einem 15—20 Meter hohen Kamin. Dieser Ofen ist mit dem Schacht so verbunden, dass derselbe den nöthigen Luftzug nur aus dem Schacht erhalten kann. Dadurch wird, indem dieser Schacht mit den Querschachten des Bergwerkes communicirt, die schlechte Luft aus dem Bergwerk gezogen und wird durch reine Luft, die durch den zweiten Luftschacht in die Querschachte einströmt, ersetzt.

Um zu verhindern, dass die Entzündung durch brennbares Gas, wenn dieses in dem Ofen sich entzündet, in die Grube fortgepflanzt wird, versieht man das Zugrohr, welches den Ofen mit dem Schacht verbindet, mit Scheidewänden von Metalldrahtnetzen, durch welche hindurch die Flamme sich nicht fortpflanzen kann.

Davy's Sicherheitslampe. — Das Problem, die Schachte so zu beleuchten, ohne dass die Lichtquelle eine Entzündung brennbarer Grubengase bewirken könne, hat schon den Gegenstand vieler Untersuchungen gebildet. Davy löste diese Aufgabe durch eine Reihe von Versuchen, die er zu diesem Zwecke anstellte. Zuerst versuchte er es mit phosphorescirenden Substanzen, das sind Körper, welche, wenn sie vorher dem Sonnenlicht ausgesetzt waren, ohne merkliche Wärmeentwicklung im Dunkeln leuchten. Das Licht aller dieser phosphorescirenden Substanzen ist jedoch viel zu schwach, um einen Schacht erleuchten zu können.

Davy stellte hierauf Versuche an, um die Art und Weise und den Grad der Brennbarkeit von Gemengen aus Grubengas und Luft zu bestimmen. Er mischte zu dem Zwecke Grubengas mit Luft in verschiedenen Verhältnissen, wobei sich beim Entzünden mittelst einer Flamme folgende Resultate ergaben:

Grubengas:	Luft:	
1 Vol.	2 Vol.	Das Gemenge verbrennt ohne Detonation.
1 „	3 „	„ „ „ „ „
1 „	4 „	„ „ „ „ „
1 „	6 „	Das Gemenge verbrennt mit schwacher Detonation.
1 „	7 „	Das Gemenge verbrennt mit stärkerer Detonation.
1 „	8 „	„ „ „ „ „ „
1 „	9—10 Vol.	Das Gemenge verbrennt wieder mit schwächerer Detonation.
1 „	15 „	Das Gemenge entzündet sich nicht mehr, die hineingehaltene Kerzenflamme verlängert sich.
1 „	16—30 „	Das Gemenge entzündet sich nicht, die Verlängerung der Kerzenflamme wird geringer.

Man ersieht hieraus, dass das Gemenge von 1 Volumen Gas und 8 Volumen Luft am heftigsten explodirt. 1 Volumen reines Sumpfgas würde 10 Volumen Luft brauchen, wenn sein sämmtlicher Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser verbrennen sollte.

Davy hat ferner gefunden, dass man in ein explosives Gemisch von Sumpfgas und Luft einen rothglühenden Körper, z. B. ein Stück rothglühendes Eisen oder eine rothglühende Kohle hereinbringen kann, ohne dass Entzündung eintritt. Es folgt hieraus, dass das Grubengas weniger leicht entzündlich ist als Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas, Schwefelwasserstoffgas und reines Wasserstoffgas, welche Gase sich schon durch rothglühendes Eisen oder rothglühende Kohle entzünden lassen. Da sich das Gemisch von Sumpfgas und Luft demnach nicht leicht entzündet, kam Davy auf den Gedanken, durch Abkühlung der Flamme die Entzündungen zu verhindern. Er machte Versuche mit Wasserstoffknallgas und fand, dass selbst dieses Gemisch, welches doch viel leichter entzündlich ist als das Grubengasgemisch, seine Entzündung nicht durch Metallröhren mit sehr enger Mündung fortpflanze, ja die Entzündung pflanzte sich nicht einmal fort durch ganz feine Oeffnungen in dünnem Metallblech. So kam er schliesslich auf Metalldrahtgewebe, welches, ebenso wie eine Metallröhre mit enger Mündung oder ein Metallblech mit feinen Oeffnungen, durch Abkühlung die Fortpflanzung der Entzündung eines brennbaren Gases verhindert.

Bei einer Lampe, deren Flamme in einiger Entfernung von allen Seiten durch Metalldrahtnetz umschlossen ist, so dass die zur Verbrennung nöthige Luft nur durch das Drahtnetz zu der Flamme gelangen kann und die Verbrennungsproducte nur durch das Drahtnetz entweichen können, ist desshalb eine Entzündung einer die Lampe umgeben-

den brennbaren Luft unmöglich. Die Abkühlung durch das Drahtnetz verhindert die Fortpflanzung der Entzündung.

Anfangs war allgemein und ist auch noch jetzt meistens eine Lampe im Gebrauch, über deren Flamme einfach ein oben geschlossener Cylinder aus Metalldrahtnetz so befestigt war, dass er unten auf dem Oelgefäss der Lampe aufruhte. Damit der Arbeiter, falls seine Flamme im Grubengas verlischt, sich nicht plötzlich im vollständigsten Dunkel befinde, hat Davy an seiner Lampe noch eine Vorrichtung angebracht, durch welche, auch nach dem Erlöschen der Flamme, noch so viel Licht erzeugt wird, dass der Arbeiter dabei seinen Rückweg finden kann. Die Vorrichtung besteht in einem spiralförmig gewundenen Platindraht, welcher so befestigt ist, dass er die Flamme umgiebt und durch dieselbe im Glühen erhalten wird. Verlischt nun die Flamme im Grubengas, so glüht der Platindraht fort, indem das Gas, welches mit dem Platindraht in Berührung kommt, langsam weiterbrennt und dadurch ein schwaches Licht erzeugt.

Selbstverständlich geben die Sicherheitslampen nach der Construction Davy's ein nur mattes Licht, denn es wird durch das Metalldrahtnetz, durch welches es dringen muss, bedeutend gedämpft. Die Folge davon war, dass die Arbeiter, um mehr Licht zu erhalten, das Drahtnetz an einer Stelle beseitigten, und dass trotz der Sicherheitslampen häufig Unglücksfälle entstanden. Es wurden desshalb Verbesserungen angebracht, durch welche ein höherer Lichteffect und grössere Sicherheit erzielt wurden.

Sicherheitslampen von weit stärkerer Leuchtkraft haben folgende Einrichtung: die Flamme ist von einem Cylinder oder einer Kugel aus dickem Glas umgeben. Dieses Glas mündet in einen doppelten Cylinder aus Metalldrahtnetz, der oben ebenfalls durch doppeltes Drahtnetz geschlossen ist und durch welchen die Verbrennungsproducte entweichen. Die Luft zur Unterhaltung der Flamme tritt ebenfalls durch ein doppeltes Drahtnetz in das Innere des Glascylinders oder der Glaskugel. Durch die Anwendung des doppelten Drahtnetzes schützt man das innere durch das äussere vor dem Kohlenstaub, das äussere durch das innere vor zu starker Erhitzung. Diese verbesserten Sicherheitslampen sind den älteren in jeder Beziehung vorzuziehen, denn sie bieten grössere Sicherheit und geben ein weit helleres Licht.

Es ist nicht gleichgültig, aus welchem Material das Metalldrahtnetz besteht. Erhitzt man Platindraht verhältnissmässig nur schwach, so geräth er in so starkes Glühen, dass er das explosive Gemisch von Grubengas und Luft entzünden kann. Dasselbe gilt vom Gold- und Silberdraht, wesshalb diese Metalle zu dem Drahtnetz für Sicherheits-

lampen durchaus ungeeignet sind, obgleich sie, da sie sich beim Erhitzen nicht oxydiren, andererseits sich sehr gut dazu eignen würden. Davy hat auch in dieser Richtung Versuche angestellt und gefunden, dass sich das Metallnetz aus Kupfer-, Messing- oder Eisendraht am besten eignet.

4. Oelbildendes Gas.

Eigenschaften. — Das ölbildende Gas, auch schweres Kohlenwasserstoffgas, Elayl oder Aethylen genannt, hat die Zusammensetzung $C^4H^4 = C^2H^4$ und ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das sich durch einen starken Druck bei — 110° C. zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten lässt. Es hat einen eigenthümlichen ätherischen Geruch, brennt mit hellleuchtender Flamme, ist in Wasser wenig löslich, wird dagegen sehr rasch von concentrirter Schwefelsäure absorbirt. Eine solche mit ölbildendem Gas möglichst gesättigte Schwefelsäure liefert beim Verdünnen mit Wasser Weingeist, welcher beim Destilliren in's Destillat geht. Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode des Weingeists.

Das ölbildende Gas ist bedeutend schwerer als das Sumpfgas, sein specifisches Gewicht ist = 0,9784.

Wird es durch eine rothglühende Röhre geleitet, so zersetzt es sich in Kohle, welche sich in der Röhre ansetzt, in Sumpfgas und Wasserstoffgas. Diese Eigenschaft des ölbildenden Gases ist bei der Darstellung des Leuchtgases, dessen Lichteffect hauptsächlich von der Menge des darin enthaltenen ölbildenden Gases abhängt, zu berücksichtigen.

Mit ungefähr dem fünfzehnfachen seines Volumens Luft vermischt explodirt es beim Hindurchschlagenlassen des electrischen Funkens oder mit einer Flamme in Berührung gebracht, und verbrennt dabei zu Wasser und Kohlensäure.

Verbindungen. — Das ölbildende Gas verbindet sich direct mit concentrirter Schwefelsäure. Da sich das Sumpfgas nicht mit Schwefelsäure verbindet, kann man dieses Verhalten zur Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe benützen. Wird es mit Chlor im Dunkeln zusammengebracht, so bildet sich eine ölartige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C^4H^4Cl^2 = C^2H^4Cl^2$, welche nach ihren Entdeckern, vier holländischen Chemikern, das „Oel der holländischen Chemiker" genannt wurde, woher auch der Kohlenwasserstoff selbst die Benennung „ölbildendes Gas" erhielt. Lässt man das Chlor im Sonnenlicht auf ölbildendes Gas einwirken, so bildet sich vorwiegend die Verbindung $C^4H^3Cl^3 = C^2H^3Cl^3$.

Darstellung. — Im Kleinen gewinnt man das ölbildende Gas

durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Gewichtstheil Alkohol mit 4—5 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte oder einer Kochflasche. Das Gemisch darf, da es beim Erhitzen, namentlich gegen Ende der Operation, stark aufschäumt, entweder nur die Hälfte des Glasgefässes anfüllen, oder es muss, um Aufschäumen zu verhindern, mit Sand zu einem dicken Brei angerührt werden. Das beim Erhitzen auf Kohlen oder über der Gasflamme sich entwickelnde Gas ist zunächst noch sehr unrein, es enthält Kohlensäure, schweflige Säure, Weingeist und Aether beigemischt, zu deren Entfernung man dasselbe durch zwei WOULF'sche Flaschen mit Natronlauge und durch eine dritte mit concentrirter Schwefelsäure leitet. Nachdem es diese Reinigungsflaschen passirt hat, kann es auf die gewöhnliche Weise über Wasser oder im Blechgasometer aufgesammelt werden.

Gehen wir von der empirischen Formel des Alkohols aus, so finden wir, da dieselbe $= C^4H^6O^2$ oder C^2H^6O ist, dass sie zerlegt werden kann in $C^4H^4,H^2O^2 = C^2H^4,H^2O$ und dass der Alkohol demnach die Elemente des ölbildenden Gases und diejenigen des Wassers in sich enthält. Erhitzt man nun reinen Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure auf 170—180°, so bewirkt die stark wasserentziehende Kraft derselben das Zerfallen des Alkohols in Wasser, welches an die Schwefelsäure tritt, und ölbildendes Gas, welches entweicht.

Beim Erhitzen von Holz, Steinkohle, Harzen und anderen verwandten organischen Substanzen unter Luftabschluss entsteht neben anderen Producten ölbildendes Gas. Von dieser Bildungsweise des ölbildenden Gases macht man in der Technik bei der Fabrikation des Leuchtgases, dessen wesentlichsten Bestandtheil es bildet, im grossartigsten Maassstabe Gebrauch. (Siehe diesen Artikel im 2. Band.)

Anwendung. — Das ölbildende Gas, vermischt mit verwandten Kohlenwasserstoffen und anderen Gasen, bildet einen Bestandtheil der verschiedenen Leuchtgase. Ausserdem hat man in Frankreich versucht, wie schon oben erwähnt wurde, aus ölbildendem Gas, resp. aus seinen Gemischen mit anderen Kohlenwasserstoffen, so wie man sie bei der trockenen Destillation erhält, durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Wasser Alkohol im Grossen darzustellen.

5. Weitere Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Wir haben verschiedene Reihen von Kohlenwasserstoffen, welche wir uns aus den sogenannten niedrigsten Gliedern, d. h. den kohlenstoffärmsten Gliedern derselben durch Addition von $C^2H^2 = CH^2$ entstanden denken können und welche nach diesem niedrigsten Gliede benannt werden. Wir nennen derartige Reihen, deren einzelne Glieder sich

durch $C^2H^2 = CH^2$ oder durch ein Multiplum davon unterscheiden, **homologe Reihen.** Die wichtigsten Reihen sind folgende:

Die Sumpfgasreihe:

Sumpfgas oder Methylwasserstoff . . .	$C^2H^4 = \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}$
Aethylwasserstoff (Dimethyl)	$C^4H^6 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$
Propylwasserstoff	$C^6H^8 = \left.\begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}$ etc.

Die Aethylenreihe:

Oelbildendes Gas oder Aethylen . . .	$C^4H^4 = C^{2''}H^4$
Propylen	$C^6H^6 = C^{3''}H^6$
Butylen	$C^8H^8 = C^{4''}H^8$
Amylen	$C^{10}H^{10} = C^{5''}H^{10}$ etc.

Die Benzolreihe:

Benzol	$C^{12}H^6 = C^6H^6$
Toluol	$C^{14}H^8 = C^7H^8$
Xylol	$C^{16}H^{10} = C^8H^{10}$
Cumol	$C^{18}H^{12} = C^9H^{12}$
Cymol	$C^{20}H^{14} = C^{10}H^{14}$

Die Naphthalinreihe, von welcher bis jetzt aber nur das
Naphthalin . . . . $C^{20}H^8 = C^{10}H^8$
studirt ist.

Eine wichtige Gruppe von Kohlenwasserstoffen bilden diejenigen von der Zusammensetzung des Terpentinöls $C^{20}H^{16} = C^{10}H^{16}$, deren es verschiedene giebt, die in ätherischen Oelen fertig gebildet vorkommen. Dieselben sind aber, ebenso wie die Kohlenwasserstoffe, die im Kautschuk, Gutta-Percha, im Erdöl etc. enthalten sind, in rein chemischer Beziehung noch nicht so genau studirt, wie die oben angeführten.

Von dem ersten Glied der Sumpfgasreihe, dem Sumpfgas, war weiter oben die Rede, die folgenden Glieder: Aethylwasserstoff, Propylwasserstoff etc. sind identisch mit den isolirten Radicalen der Reihe des gewöhnlichen Alkohols, mit Dimethyl, Methyl-Aethyl etc. Sie haben für die Technik keine Bedeutung.

Ebenso wurde auch schon das Wesentliche des ersten Gliedes der Aethylenreihe, des ölbildenden Gases, hervorgehoben. Die folgenden Glieder: Propylen, Butylen etc., entstehen neben ölbildendem Gas bei der trockenen Destillation verschiedener organischer Stoffe zum Zweck der Leuchtgasbereitung und sind von wesentlichem Einfluss auf dessen

Leuchtkraft. Die höheren Homologen sind im Erdöl, Solaröl etc. enthalten.

Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe entstehen bei der trockenen Destillation der Steinkohlen ebenfalls bei der Bereitung des Leuchtgases. Sie sind im Theer enthalten und werden daraus gewonnen. Namentlich das Benzol ist in neuerer Zeit, da aus demselben die Anilinfarben bereitet werden, zu hoher Bedeutung gelangt. Das Cymol ist im Römisch-Camillenöl enthalten.

Das Naphthalin, ebenfalls ein Product der trockenen Destillation der Steinkohlen, wird neuerdings auf Farbstoffe verarbeitet.

Schliesslich sei hier noch des Acetylen's, eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung $C^4H^2 = \mathrm{C}^2H^2$ Erwähnung gethan, der sich im Leuchtgas findet und der mit sehr hellleuchtender Flamme brennt, also auch auf die Leuchtkraft des Gases von Einfluss ist. Man kann seine Gegenwart im Leuchtgas mit Leichtigkeit nachweisen, wenn man dasselbe durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür leitet. Es bildet sich dabei ein rothbrauner Niederschlag, welcher eine Verbindung von Acetylen mit Kupfer ist und der nach dem Trocknen beim Erhitzen explodirt. Das Acetylen ist auch desshalb von hohem Interesse, weil es die einzige Kohlenwasserstoffverbindung ist, die bis jetzt durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff (siehe S. 97) dargestellt wurde.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

1. Kohlenoxyd, Eigenschaften. 2. Darstellung. 3. Anwendung. 4. Kohlensäure, Eigenschaften. 5. Vorkommen. 6. Darstellung. 7. Anwendung.

1. Eigenschaften.

Das Kohlenoxyd hat die Zusammensetzung CO oder ~~CO~~ und wurde im Jahr 1799 von Priestley entdeckt. Es ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, das bis jetzt weder durch Druck noch durch Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet werden konnte. Sein specifisches Gewicht ist = 0,968. In Wasser ist es nur wenig löslich, 100 Volumen Wasser absorbiren bei 0° nur ungefähr 3,3 Volumen desselben. Sehr leicht löslich ist es dagegen in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung. Angezündet brennt es mit schöner, characteristisch blauer Flamme. Das Product der Verbrennung ist die Kohlensäure.

Das Kohlenoxydgas hat weder den Character einer Säure, noch auch den einer Base, ist also ein indifferenter Körper. Es ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel, reducirt z. B. die meisten Metalloxyde, wenn sie in glühendem Zustande damit in Berührung kommen, zu Metall.

Eingeathmet wirkt das Kohlenoxydgas als ein heftiges Gift, indem es wahrscheinlich dem Blute Sauerstoff entzieht. So giftig wirkt es auf den thierischen Organismus ein, dass kleinere Thiere in einer Atmosphäre, die nur ein Procent Kohlenoxydgas enthält, nach kurzer Zeit sterben. In noch weit geringerer Menge mit Luft eingeathmet, bewirkt es Uebelkeiten, Kopfschmerz, Schwindel und Ohnmacht.

Die tödtliche Wirkung des Kohlendampfes oder Kohlendunstes, welcher entsteht, wenn man Kohlen in einem geschlossenen Raum bei verhältnissmässig geringem Luftzutritt verbrennt, beruht auf der Bildung von Kohlenoxydgas. Man nimmt an, dass dabei das Kohlenoxydgas nicht als directes Verbrennungsproduct entsteht, sondern dass vielmehr bei einer jeden Verbrennung, sei viel oder wenig Luft vorhanden, die Kohle zuerst zu Kohlensäure verbrennt, dass aber diese Kohlensäure, indem sie in die Höhe steigt und mit den über den brennenden Kohlen liegenden Schichten von *blos heissen, nicht brennenden Kohlen* in Berührung kommt, wieder zu Kohlenoxydgas reducirt wird.

Wie sehr der Wärmeeffect einer Kohle, die blos zu Kohlenoxydgas verbrennt, vermindert wird (um circa 80 pC.), wurde schon früher (S. 95) auseinandergesetzt.

2. Darstellung.

Man kann das Kohlenoxydgas leicht erhalten, wenn man über Kohle, die in einer Röhre zum Rothglühen erhitzt ist, Kohlensäure leitet und das entweichende Gas über Wasser auffängt. Dabei verbindet sich noch ein Atom Kohlenstoff mit der Kohlensäure und es entstehen zwei Moleküle Kohlenoxydgas nach folgender Gleichung:

$$CO^2 + C = 2CO \text{ oder:}$$

$$ƟO^2 + Ɵ = 2ƟƟ.$$

Ebenso erhält man Kohlenoxydgas, wenn man ein Gemisch von feingepulvertem kohlensaurem Kalk mit $1/6$ seines Gewichtes Kohlenpulver in einer Retorte oder einer Flasche aus Eisen, wie sie bei der Darstellung des Sauerstoffs beschrieben ist, heftig glüht. Beim Glühen giebt der kohlensaure Kalk seine Kohlensäure ab, welch letztere auf die beigemischte Kohle ganz in derselben Weise einwirkt, wie dies vorhin beschrieben wurde.

Am bequemsten stellt man das Kohlenoxydgas durch Erhitzen von Oxalsäure oder eines oxalsauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure dar. Man bringt zu diesem Zweck 1 Gewichtstheil rohe Oxalsäure oder Sauerkleesalz (saures oxalsaures Kali) in eine geräumige Kochflasche, übergiesst mit 6, resp. 7 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt. Dabei entweicht das Kohlenoxydgas, mit Kohlensäure gemengt, unter ziemlich starkem Aufschäumen, wesshalb das Entwicklungsgefäss nie über die Hälfte angefüllt sein darf. Die Bildung des Kohlenoxydgases beruht in diesem Falle darauf, dass, wenn man der Oxalsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure alles Wasser oder den oxalsauren Salzen alle Base entzieht, die dabei freiwerdende wasserfreie Oxalsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt:

$$C^2O^3,HO = HO + CO^2 + CO$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} Ɵ^2Ɵ^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Ɵ^2 = H^2Ɵ + ƟƟ^2 + ƟƟ.$$

Sehr zu empfehlen ist auch die Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases, nach welcher man 1 Gewichtstheil gelbes Blutlaugensalz in einem Glaskolben mit 9 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure erhitzt.

In allen den eben beschriebenen Fällen der Darstellung des Kohlenoxydgases erhält man dieses Gas gemischt mit Kohlensäure. Um

es davon zu befreien, leitet man das unreine Kohlenoxydgas durch zwei oder drei WOULF'sche Flaschen mit Natronlauge oder Kalkmilch, wodurch die Kohlensäure an Natron, resp. Kalk gebunden wird und zurückbleibt, während das Kohlenoxydgas unabsorbirt hindurchgeht.

3. Anwendung.

Wenn man gezwungen ist, ein Brennmaterial, wie erdige Steinkohlen oder Braunkohlen zu verwenden, das sich direct nicht als Brennmaterial gebrauchen lässt, so kann man sich dadurch helfen, dass man den Kohlenstoff dieser Kohlen durch eine unvollständige Verbrennung in Kohlenoxyd überführt und dieses als Brennmaterial benützt. Es geschieht dies in den Gasgeneratoren, cylindrischen Oefen, in welchen man die erdigen Kohlen unter Zuleitung eines mässigen Luftstroms zu Kohlenoxydgas verbrennt. Die noch glühenden Verbrennungsgase leitet man mittelst Röhren in die Oefen oder sonstigen Apparate, in welchen sie verbrannt werden sollen. Durch diese Ueberführung des Kohlenstoffs erdiger und anderer schlechter Kohlen ist es möglich geworden, früher ganz unbrauchbare Brennmaterialien zu benützen.

SIEMENS'scher Ofen. In diesem werden die Brennmaterialien bei mangelndem Luftzutritt verbrannt und die gebildeten Gase (Kohlenoxydgas etc.) in einen gemauerten Kanal geleitet, der sich in zwei Kanäle theilt, die an ihrem oberen Ende mit einer Art Gitterwerk von Chamottesteinen durchmauert sind. Durch Verstellung einer Klappe können die Gase beliebig in den einen oder anderen Kanal geleitet werden. Beide münden in ein und denselben Feuerraum, unmittelbar vorher tritt die Luft zu den Gasen, so dass diese erst brennen können, wenn sie in den Feuerraum treten; die Verbrennungsproducte entweichen, wenn sie durch den einen der beiden Kanäle eingetreten sind, durch den anderen, und umgekehrt, wenn sie durch den zweiten eingetreten sind, durch den ersten, indem beide seitlich in eine gemeinsame Esse münden. Auf diese Weise wird das Chamottegitterwerk immer durch die entweichenden Verbrennungsproducte glühend gemacht. Indem man nun die Gase abwechselnd durch den einen oder anderen Kanal zutreten, resp. entweichen lässt, werden die zutretenden Gase in dem glühenden Chamottegitterwerk, ehe sie verbrennen, immer erhitzt. Die langen und grossen Flammen, welche man in diesen Oefen erhält, machen dieselben besonders geeignet zu gewissen Flammöfen, z. B. Calciniröfen, Glasöfen, Retortenöfen in Gasfabriken etc.

Eine sehr bedeutende Rolle spielt das Kohlenoxydgas in den Hochöfen. Aus den Untersuchungen LE PLAY's, EBELMANN's, BUNSEN's und Anderer geht nämlich mit Bestimmtheit hervor, dass hauptsächlich das

Kohlenoxydgas es ist, welches, durch Einwirkung auf die verschiedenen Eisenerze, das Eisen aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff reducirt.

Kohlenoxydgas entsteht bei vielen metallurgischen Prozessen als Nebenproduct und wird in vielen Etablissements aufgesammelt. Dasselbe kann dann mit Luft verbrannt und zur Erhitzung von Kesseln, Oefen etc. benützt werden.

4. Kohlensäure.

Die Kohlensäure hat die Zusammensetzung CO^2 oder $\mathrm{C\!\!\!-\!O}^2$ und ist schon seit sehr langer Zeit bekannt, obgleich erst VAN HELMONT es war, welcher dieses Gas bestimmt von anderen Gasen unterschied.

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das einen äusserst schwachen Geruch besitzt und das weder selbst brennbar ist, noch auch die Verbrennung anderer Körper unterhält. Ebensowenig unterhält es den Respirationsprozess der Thiere, woher es kommt, dass Menschen und Thiere in einer Kohlensäureatmosphäre ersticken. Es unterscheidet sich in seiner Wirkung auf den thierischen Organismus jedoch wesentlich vom Kohlenoxydgas. Dieses wirkt positiv giftig, was daran zu sehen ist, dass schon ganz geringe Mengen desselben den Tod herbeiführen, während die Kohlensäure ohne jede Gefahr und ohne den geringsten Nachtheil in ziemlich beträchtlicher Menge eingeathmet werden kann.

In Wasser ist die Kohlensäure ziemlich leicht löslich. 1 Volumen Wasser absorbirt bei 0° und 760mm. Barometerstand 1,797 Volumen, bei 15° jedoch nur noch 1,002 Volumen Kohlensäure. Mit dem Druck nimmt, wie ja überhaupt die Löslichkeit eines jeden Gases, so auch die der Kohlensäure in Wasser zu. Daher kommt es auch, dass bestimmte Quellwasser, die in grosser Tiefe unter bedeutendem Druck mit Kohlensäure gesättigt wurden, wenn sie an die Oberfläche der Erde treten, die Kohlensäure entweichen lassen. Dasselbe zeigt sich bei verschiedenen Flüssigkeiten, wie dem Champagner, Sodawasser etc., welche mit Kohlensäure unter starkem Druck gesättigt sind und die die Kohlensäure unter Aufbrausen entweichen lassen, sowie dieser Druck durch Lüften des Stöpsels einer Flasche z. B., in welcher sich eine derartige Flüssigkeit befindet, beseitigt wird.

Die Kohlensäure lässt sich bei 0° und einem Druck von 36 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die, wenn man sie an der Luft verdunsten lässt, sich dabei so stark abkühlt, dass der noch nicht verdunstete Rest der Kohlensäure fest wird. Die feste Kohlensäure ist eine weisse, schneeartige Masse, die an der Luft nur langsam verdunstet und die bei — 57° C. schmilzt.

Das specifische Gewicht der gasförmigen Kohlensäure ist = 1,529, das specifische Gewicht der flüssigen = 0,830.

5. Vorkommen in der Natur.

Auf unserer Erdoberfläche finden sich eine sehr grosse Anzahl, zum Theil gewaltiger Kohlensäurequellen, und dieselben sind, wie schon früher bei der atmosphärischen Luft erwähnt wurde, die Ursache, wesshalb der Kohlensäuregehalt unserer Luft (ungefähr 0,04 Vol. p.C.) sich nicht vermindert, trotzdem die Kohlensäure von den Pflanzen in so enormen Massen consumirt wird. Kohlensäure wird vor Allem gebildet durch den Athmungsprozess sämmtlicher Thiere, durch eine Reihe rascher und langsamer Verbrennungsprozesse, die in der Natur von selbst oder in Folge der Gewerbthätigkeit des Menschen, in den Oefen der Fabriken, den Beleuchtungsapparaten etc. verlaufen. Bei fast jedem Gährungsprozess, bei jedem Fäulniss- und Verwesungsprozess tritt Kohlensäure als Zersetzungsproduct auf. Grosse Massen von Kohlensäure gelangen ferner in unsere Atmosphäre durch gewisse thätige Vulkane, aus welchen oft so grosse Mengen dieses Gases ausströmen, dass es nicht Zeit hat, sich in der Luft rasch gleichmässig zu vertheilen, in Folge seines hohen specifischen Gewichtes gleichsam wie eine Lavenmasse über den Kegel des Vulkans herabfliesst und sich in den Niederungen ansammelt, wesshalb es oft gefährlich ist, in der Nähe solcher Vulkane Hohlwege und andere Vertiefungen zu passiren. Auch an anderen Stellen der Erde strömen aus Spalten grosse Massen von Kohlensäure aus, so z. B. in der „Hundsgrotte" nicht weit von Neapel *, an einigen Stellen in der Nähe von Trier und anderen Orten der Rheingegend **, ferner bei Eger, Pyrmont (Dunsthöhle) etc. Sehr viel Kohlensäure wird auch durch die Säuerlinge oder Sauerbrunnen zu Tage gefördert. Wie schon erwähnt, sind dies Quellwasser, welche sich in bedeutenden Tiefen unter starkem Druck mit Kohlensäure gesättigt haben und die die Kohlensäure, die sie unter gewöhnlichem Druck nicht zu absorbiren im Stande sind, unter der Erscheinung des Perlens entlassen, sowie sie zu Tage treten.

---

* Dieselbe hat ihren Namen daher, dass Hunde darin ersticken, weil über dem ganzen Boden der Grotte eine nicht sehr hohe Schicht Kohlensäure lagert. Menschen können sich ohne Gefahr in der Grotte aufhalten, während die Hunde, weil sie mit ihrer Nase in die Kohlensäureschicht hineinreichen, ersticken.

** Bei Brohl entströmen dem Boden z. B. an einer Stelle jeden Tag ungefähr 600 Pfund Kohlensäure.

So gewaltig desshalb auch die Masse der in der Natur frei sich findenden Kohlensäure ist, so wird sie dennoch übertroffen von der Menge der Kohlensäure, die chemisch gebunden vorkommt. So findet sie sich hauptsächlich an Kalk gebunden als Kalkstein, Kreide, Marmor, Kalkspath, im Dolomit mit kohlensaurer Magnesia, ferner mit Baryt als Schwerspath, mit Magnesia als Magnesit etc.

6. Darstellung.

Es sind wesentlich die drei folgenden Methoden, deren man sich zur Gewinnung der Kohlensäure bedient: 1) Austreiben derselben aus ihren Verbindungen mit Basen durch stärkere Säuren. 2) Austreiben derselben aus ihren Verbindungen mit Basen durch bloses Erhitzen. 3) Bildung derselben durch Verbrennung von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen.

Zur Darstellung im Kleinen eignet sich am besten die erste Methode. Man bedient sich dabei gewöhnlich des in der Natur sich in so grosser Masse findenden kohlensauren Kalks und der rohen Salzsäure, welche nach folgender Gleichung aufeinander einwirken:

$$CaO,CO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2 \text{ oder:}$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + 2HCl = CaCl^2 + H^2O + CO^2$$

Der kohlensaure Kalk, am besten Marmor oder Kreide, wird in eine WOULF'sche Flasche mit Trichter- und Entbindungsröhre gebracht, letztere mit einer Waschflasche in Verbindung gesetzt, aus welcher man das Gas entweder in einer Wanne über Wasser oder in dem Blechgasometer aufsammeln kann. Nachdem man durch das Trichterrohr soviel Wasser zugegeben hat, dass der Marmor oder die Kreide unter Wasser steht, setzt man durch dasselbe Trichterrohr Salzsäure* in kleinen Partieen zu, wonach unter starkem Aufbrausen die Kohlensäure entweicht und in dem vorgeschlagenen Wasser der Waschflasche gewaschen wird.

Statt dieses Apparates kann man sich auch des S. 37, Fig. 8 beschriebenen Apparates bedienen, nur dass man den Zinkring durch ein durchlöchertes Gefäss, welches den Marmor enthält und auf einem kleinen Glasdreifuss steht, ersetzen muss, und dass man statt verdünnter Schwefelsäure verdünnte Salzsäure nimmt.

Statt Marmor oder Kreide kann man auch gewöhnlichen Kalkstein nehmen, doch wird dabei die Kohlensäure unrein. Besser eignet sich

* Schwefelsäure darf der Schwerlöslichkeit des sich bildenden schwefelsauren Kalks wegen nicht genommen werden.

dazu der in der Natur sich findende Magnesit (kohlensaure Magnesia), der eine sehr reine Kohlensäure liefert. (Die Darstellung der Kohlensäure im Grossen nach dieser ersten Methode siehe unter dem später folgenden Artikel „künstliche kohlensaure Wässer").

Die zweite Methode der Darstellung der Kohlensäure, das Austreiben derselben aus ihren Verbindungen mit Basen durch Erhitzen, eignet sich nicht zur Gewinnung derselben im Kleinen. Dieser Prozess verläuft aber beim Brennen des Kalkes, indem dabei der in der Natur sich findende Kalkstein (kohlensaurer Kalk) durch starkes Glühen in Calciumoxyd (gebrannter Kalk) und in Kohlensäure zerfällt:

$$CaO,CO^2 = CaO + CO^2 \text{ oder:}$$

$$\left.\begin{matrix} \text{Ɵ}\!\!\!\text{C}O \\ \text{Ɵ}\!\!\!\text{C}a \end{matrix}\right\} \text{Ɵ}^2 = \text{Ɵ}\!\!\!\text{C}a\text{Ɵ} + \text{Ɵ}\!\!\!\text{C}\text{Ɵ}^2$$

Die auf diese Weise entstehende Kohlensäure wird neuerdings beim Brennen des Kalkes aufgefangen und verwerthet.

Auch die dritte Methode der Darstellung der Kohlensäure, durch Verbrennung von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Stoffen, eignet sich bloss zur Gewinnung im Grossen. Dabei werden entweder Holzkohlen, Kohks etc. absichtlich zum Zweck der Darstellung der Kohlensäure in eigenen Apparaten verbrannt, oder die Kohlensäure wird als Nebenproduct, indem man die Verbrennungsgase der Feuerungen aufsammelt, gewonnen. (Siehe im 2. Band „Zuckerfabrikation".)

Als Nebenproduct kann man die Kohlensäure auch noch gewinnen bei der weingeistigen Gährung, indem dabei der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt nach der Gleichung:

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^5O,HO + 4CO^2 \text{ oder:}$$

$$\text{Ɵ}\!\!\!\text{C}^6H^{12}\text{Ɵ}^6 = 2 \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} \text{Ɵ} + 2\text{Ɵ}\!\!\!\text{C}\text{Ɵ}^2$$

Ausserdem entsteht die Kohlensäure noch bei einer grossen Zahl von chemischen Prozessen: beim Erhitzen der Kohle mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure, beim Schmelzen aller organischen Stoffe mit Salpeter oder anderen stark oxydirenden Stoffen, beim Verbrennen des Kohlenoxyds, bei jedem Fäulniss- und Verwesungsprozess etc.

7. Anwendung.

Die Kohlensäure hat in der Technik eine ziemlich ausgedehnte Anwendung erlangt. Man stellt mit derselben die künstlichen kohlensauren Wässer (siehe diesen Artikel weiter unten im 1. Band) und andere kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten dar; man verbraucht sie in grosser Masse bei der Saturation des Zuckersaftes, wobei man durch

Einleiten von Kohlensäure in den erhitzten Zuckersaft den Kalk, der als Zuckerkalk in Lösung sich befindet, zum grossen Theil ausfällt Von grosser Bedeutung ist ferner die Kohlensäure für die Brodbäckerei, denn sie ist es, welche, nachdem sie sich beim Gähren des Brodteiges gebildet hat und im kalten Teig gelöst ist, beim Erhitzen („Backen") des Brodes, dadurch dass sie zum Theil entweicht, zum Theil sich blos ausdehnt und Höhlungen bildet, den Teig in die poröse, leichtverdauliche Form, das Brod, überführt. Da beim Gähren des Brodteiges eine beträchtliche Quantität organischer Substanz in Form der Gährungsproducte (Alkohol und Kohlensäure) verloren geht, hat man neuerdings die Kohlensäure in dem Teig durch künstliche Zusätze zu erzeugen versucht (Liebig'sches Brod u. a.). Wir bedienen uns ferner der Kohlensäure bei der Analyse organischer Verbindungen, deren Kohlenstoff wir durch Verbrennung in Kohlensäure überführen und diese in einem Apparate auffangen, der mit Kalilauge gefüllt ist. Durch Wägen des Apparates vor und nach der Verbrennung erfährt man das Gewicht der gebildeten Kohlensäure und kann daraus den Kohlenstoffgehalt der verbrannten Verbindung berechnen.

Auf die Bedeutung der Kohlensäure für die Pflanzenwelt wurde schon früher (S. 67) aufmerksam gemacht. Von den vielen anderen Prozessen, die in Folge des Kohlensäuregehaltes der Luft verlaufen, sei hier nur noch das Erhärten des Mörtels Erwähnung gethan, welches darauf beruht, dass der Kalk desselben sich allmälig mit der Kohlensäure der Luft zu kohlensaurem Kalk vereinigt.

Schwefel.

1. Schwefelproduction. 2. Vorkommen. 3. Eigenschaften. 4. Verfahren zur Erkennung des Oels der Cruciferen. 5. Gewinnung. 6. Reinigung des Rohschwefels. 7. Stangenschwefel. 8. Schwefelblumen. 9. Gewinnung des Schwefels aus Kiesen. 10. Regeneration des Schwefels. 11. Anwendung.

1. Schwefelproduction.

Es giebt kaum einen Industriezweig, der von allgemeinerem Interesse wäre als die Schwefelgewinnung, und zwar aus dem Grunde, weil wir an derselben einen Maasstab haben für die Grossartigkeit des Betriebes fast aller übrigen chemischen Industriezweige; denn der Schwefel bildet das Rohmaterial zur Darstellung der Schwefelsäure, und mit Hülfe dieser werden wiederum fast alle übrigen Säuren, eine grosse Menge von Salzen, die schwefelsauren Salze, die Soda etc. gewonnen.

In welcher Weise diese Industriezweige sich seit dem Jahre 1792 in Frankreich z. B. gehoben haben, ersieht man aus folgender Zusammenstellung des Verbrauchs an Schwefel zu verschiedenen Zeiten.

Jährlicher Verbrauch an Rohschwefel in Frankreich.

Im Jahre 1792	5,600000	Kilogr.
„ „ 1830	12,900000	„
„ „ 1842—1846 . .	26,600000	„
„ „ 1859	51,539578	„
„ „ 1863	69,460111	„ *

In Europa beträgt die jährliche Schwefelproduction ** nach Haussner:

* In dieser letzteren Zahl sind 17,000000 Kilogr. Schwefel mit inbegriffen, welche aus 42,500000 Kilogr. Schwefelkies zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendet wurden.

** Mit Ausschluss des Schwefels aus Kiesen zur Schwefelsäurefabrikation.

In Italien	6,300000 Zoll-Ctnr.*
„ Spanien	78000 „
„ Oesterreich	32000 „
„ Preussen	8000 „
„ Belgien	6600 „
Im übrigen Europa . . .	6000 „
Zusammen . .	6,430600 Zoll-Ctnr.

Im Jahr 1867 wurden nach WAGNER in Europa producirt:

In Italien	6,860000 Zoll-Ctnr.
„ Spanien	80000 „
„ Oesterreich	35000 „
Im norddeutschen Bund .	10000 „
In Belgien	8000 „
Im übrigen Europa . .	7000 „
Zusammen . .	7,000000 Zoll-Ctnr.

In welchem Grade der Verbrauch an Schwefel auch in den letzten Jahren, trotz der grossartigen Verwendung der Kiese statt Schwefel zur Bereitung der Schwefelsäure, noch zugenommen hat, ist an der Rohschwefelproduction und Ausfuhr Italiens zu ersehen. Die folgende Zusammenstellung ist von DAUBRÉE**.

1851	94,985000 Kilogr.
1856	148,052000 „
1861	156,645000 „
1865	159,657000 „
1866	184,163000 „

Von diesem Quantum wurden im Jahr 1866 ausgeführt nach:

England	66,166000 Kilogr.
Frankreich	38,427000 „
Andere Länder	72,825000 „
Sicilien behielt	6,745000 „
	184,163000 Kilogr.

2. Vorkommen.

Der Schwefel kommt in grosser Menge frei, in noch grösserer Menge an andere Stoffe chemisch gebunden in der Natur vor.

In freiem Zustande findet sich der Schwefel hauptsächlich in

* 1 Zoll-Ctnr. =50 Kilogr.

** WAGNER's Jahresbericht für 1868 S. 161. Rapports du Jury international Tom. V. S. 197.

vulkanischen Gegenden, wo er sich unter Anderem bildet durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff, welche beiden Gase in den Exhalationen der Vulkane vorkommen. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$SO^2 + 2HS = 2HO + 3S$$

oder:

$$SO^2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 3S$$

Aus Schwefelwasserstoffgas kann sich ebenfalls Schwefel abscheiden, wenn dasselbe in der Wärme mit Wasserdämpfen und wenig Luft in Berührung kommt. Er bildet sich ferner durch Zersetzung höherer Schwefelungsstufen der Metalle, welche beim Erhitzen einen Theil ihres Schwefels abgeben. Indem dieser als Dampf entweicht und in einem noch nassen Schlamm condensirt wird, bilden sich Schwefellager, wie die in Sicilien, Polen etc. Schwefel bildet sich auch bei der Reduction schwefelsaurer Salze (namentlich Gyps) durch faulende Pflanzenreste.

Die grösste Masse gediegenen Schwefels findet sich in Sicilien, woselbst ganze Lager eines Gesteins, meist Kalkstein oder Thonmergel, vorkommen, die von Schwefel durchsetzt sind. In gediegenem Zustand findet er sich ferner in Italien bei Urbino Reggio, in Croatien, Polen, bei Lüneburg, an den Ufern des rothen Meeres und in geringer Menge an vielen anderen Orten. In vulkanischen Exhalationen tritt er zu Tag im Vesuv, dem Aetna, auf den Liparischen Inseln und namentlich in Neapel und Toscana in den sogenannten Solfataren.

In noch weit grösserer Menge als gediegen findet sich der Schwefel in Form verschiedener chemischer Verbindungen. So in Form einer sehr grossen Zahl von Schwefelmetallen. Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende sind die am häufigsten vorkommenden. Ferner in Form von schwefelsauren Salzen, von welchen hier nur die gewöhnlichsten: Gyps, Bittersalz, Schwerspath, Eisenvitriol genannt werden sollen. Auch freie Schwefelsäure ist als ein Product vulcanischer Thätigkeit nachgewiesen. Sehr verbreitet ist endlich der Schwefel auch in den organischen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs. In aetherischen Oelen des Senfs, Meerrettigs, der Zwiebeln etc., ferner im Eiweiss, Kleber, Casein, in allen Haaren, der Wolle etc. ist Schwefel enthalten.

3. Eigenschaften.

Der Schwefel ist ein Element, bei gewöhnlicher Temperatur fest, hellgelb, bei 50° erscheint er fast farblos. Gerieben, zeigt er einen

eigenthümlichen Geruch, er ist spröde, ein schlechter Leiter für Electricität und für Wärme, sein specifisches Gewicht ist = 2,080. Er schmilzt bei 111,5°, zeigt aber beim Schmelzen sehr eigenthümliche Erscheinungen. Wenn man ihn nämlich über 111,5° erhitzt, so geht er allmälig aus dem dünnflüssigen, hellgelben Zustand in dickflüssigeren und dunkleren Zustand über, bis er bei etwa 250—260° ganz zähflüssig und fast schwarz erscheint. Noch stärker erhitzt, wird er wieder dünnflüssig, bis er bei 420° anfängt zu sieden, und sich in einen braunrothen Dampf verwandelt.

Wenn man auf 350—400° erhitzten Schwefel in einem feinen Strahl in kaltes Wasser giesst, so kühlt er sich zu einer braunen, knetbaren, weichen Masse ab, deren specifisches Gewicht nur = 1,957 ist, die aber nach einiger Zeit in die hellgelbe, spröde Form des gewöhnlichen Schwefels übergeht. Lässt man den geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so krystallisirt er in Form langer prismatischer Krystalle, die aber mit der Zeit ebenfalls in gewöhnlichen Schwefel, der in Form von Octaëdern krystallisirt, übergehen. Lässt man ihn rasch erkalten, so bildet er eine krystallinische Masse, den Stangenschwefel.

Die Schwefelblumen entstehen dadurch, dass Schwefeldampf sich in kalter Luft sehr rasch verdichtet. Sie bilden ein feines, gelbes, krystallinisches Pulver.

Die Schwefelmilch ist ein äusserst feines Pulver, welches durch Säuren aus den Lösungen der löslichen Mehrfach-Schwefelmetalle gefällt wird.

Der Schwefel ist in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Ammoniakwasser, dagegen wird er leichter gelöst von fetten Oelen, von Terpentinöl und am leichtesten von Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Schwefeläthyl. Die Löslichkeit des Schwefels in verschiedenen Lösungsmitteln ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

100 Theile der untenstehenden Flüssigkeit	lösen Gewichtstheile Schwefel	
	bei Siedetemperatur	bei gewöhnlicher Temperatur (16°)
Schwefelkohlenstoff	73,46	38,70
Leichtes Steinkohlentheeröl	26,98	1,51
Benzol	17,04	1,79
Terpentinöl	16,16	1,30
Steinöl	10,56	2,77
Carbolsäure	5,47	0,66 (bei 35°)
Aether	0,54	0,18
Absoluter Alkohol	0,42	0,12

Von der Löslichkeit des Schwefels in fetten Oelen wurde in England von Daine mit Erfolg Gebrauch gemacht, indem er mit einer Lösung von Schwefel in Leinöl Gypsabgüsse und andere Formen, Bausteine etc. zum Zweck ihrer Conservirung imprägnirte. Bei einer Temperatur von 140° lösten 1000 Theile dieses Oeles 90 Theile Schwefel auf, von welchen beim Erkalten nur 9 Theile gelöst blieben, während, wenn die Abkühlung langsam von Statten geht, 81 Theile zuerst in Form von Nadeln, dann in Form von Octaedern auskrystallisiren. Das Oel nimmt dabei einen eigenthümlichen Geruch an, welcher von einer Schwefelverbindung, die sich bei dem Lösen des Schwefels in Leinöl bildet, herrührt. Dass sich eine derartige Verbindung bildet, ist daraus zu ersehen, dass ein mit essigsaurem Bleioxyd befeuchteter Papierstreifen, über die Oberfläche der Lösung gebracht, nach 24 Stunden von gebildetem Schwefelblei schwarz wird.

Der Schwefel brennt an der Luft mit blauer Flamme. Das Verbrennungsproduct ist schweflige Säure, welche auch den unangenehmen Geruch des brennenden Schwefels bedingt. Der Prozess dabei ist einfach folgender:

$$S + 2O = SO^2$$

oder:

$$S + 2\text{O̶} = S\text{O̶}^2$$

Bei der Verbrennung liefert der Schwefel 2221 Wärmeeinheiten, also weniger als dieselbe Menge Holzkohle oder Steinkohle.

Mit den Metallen verbindet sich der Schwefel meist in mehreren Verhältnissen, doch geht die directe Vereinigung nur unter erhöhter Temperatur von Statten. Als Schwefeldampf verbindet sich der Schwefel mit vielen Metallen unter bedeutender Licht- und Wärmeentwicklung. So z. B. wenn man eine Spirale aus Kupferdraht in Schwefeldampf bringt.

Wenn man den Schwefel in Berührung mit Kautschuk auf 135—160° erhitzt, so verbinden sie sich, und in demselben Augenblick wird Schwefelwasserstoffgas frei, von welchem der Schwefel bei dieser Temperatur eine beträchtliche Menge absorbirt. Indem die Masse erkaltet, entweicht der grösste Theil des Schwefelwasserstoffs, ein anderer Theil wird aber von der erkalteten Masse festgehalten und bildet darin eine Menge kleiner Bläschen, die eine scheinbare Vergrösserung des Volumens des Kautschuks bedingen.

4. Verfahren zur Erkennung und Unterscheidung des Oels der Cruciferen.

Gewisse Oele, namentlich die der Cruciferen (Rapps, Rübsamen, Senf etc.) enthalten immer Schwefel, dessen Anwesenheit leicht in fol-

gender Weise dargethan werden kann. 25 Gramm des Oeles werden mit 2 Gramm Kalihydrat, das in 20 Gramm Wasser gelöst ist, gekocht und nach dem Erkalten durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt. Es filtrirt nur die wässrige Lösung, das fette Oel bleibt auf dem Filter zurück. Taucht man in das Filtrat ein mit essigsaurem Bleioxyd getränktes Papier, so wird es von dem darin enthaltenen Schwefelkalium geschwärzt. Das letztere kann in der wässrigen Flüssigkeit auch durch Uebersättigen mit Schwefelsäure nachgewiesen werden, indem dabei Schwefelwasserstoff, erkennbar durch seinen Geruch, frei wird. Das Leinöl, Mohnöl, Nussöl, Sesamöl und andere fette Oele, welche keinen Schwefel enthalten, zeigen die obigen Reactionen natürlich nicht.

Wenn man den Versuch in einem kleinen Silbergefäss ausführt, so wird es da, wo es mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, von gebildetem Schwefelsilber braunschwarz gefärbt. Man kann auf diese Weise ein Hundertstel Cruciferenöl in anderen schwefelfreien Oelen erkennen.

5. Gewinnung des Schwefels.

In Sicilien sind eine grosse Zahl, etwa 700 Stellen, an welchen Schwefel ausgebeutet wird, aber nur etwa 50 haben einen einigermassen grösseren Betrieb. Die wichtigsten Quellen liegen in den Provinzen Caltanizetta, Girgenti, Catania und Palermo. Die schlechten Strassen, der Mangel an Capital, unvollkommene Methoden der Ausbringung der Erze und der Verarbeitung derselben haben bis jetzt eine bessere Verwerthung dieser ausgezeichneten Quellen für Schwefel verhindert, so dass es an einzelnen Orten möglich wurde, ein viel schlechteres Material, den Schwefelkies z. B., anstatt des Schwefels in grosser Masse zu verwenden.

Die Lager der schwefelführenden Erden werden in Sicilien sehr unvollkommen etagenweise durch Pfeilerbau abgebaut. Nur wenige Werke bedienen sich zur Förderung der Dampfmaschine. Das Erz wird in kleinen Körben meist von Knaben aus den Gruben geschafft. Die Tiefe der Gruben ist nur sehr gering, sie erreicht meist nur 20 Meter und kommt selten auf 30.

An den Ufern des rothen Meeres in der Nähe von Suez sind zwei Lagerstätten*, wo der Schwefel sich in verhältnissmässig grosser Reinheit findet: Djemah und Ranga. An ersterem Ort erhebt sich in Gestalt eines 600′ hohen Hügels eine grosse Masse Schwefel mitten

* WAGNER's Jahresbericht f. 1868, S. 160.

aus der Sandfläche hervor und wird in neuester Zeit abgebaut. Der Abbau geschieht durch Sprengen, wie in einem gewöhnlichen Steinbruch. Der Schwefel von Ranga liegt weniger zu Tag als der von Djemah, ist aber heller gefärbt und reiner.

Gewinnung des Rohschwefels in Schachtöfen. — Fig. 11 zeigt einen Schachtofen, Calcarelle genannt, wie er bis 1851 fast allgemein gebräuchlich war. Er hat die Form eines gewöhnlichen Kalkofens, und auch seine Beschickung geschieht in derselben Weise wie beim Brennen des Kalkes. In dem unteren Theil desselben stellt man ein Gewölbe aus grossen Schwefelsteinen her, schüttet darauf kleinere und immer kleinere Stücke, bringt in den obersten Theil Erzklein, welches man mit Stroh bedeckt. Indem man letzteres ansteckt oder den unteren Theil anzündet, verbrennt auch der Schwefel zum Theil, zum grössten Theil aber wird er durch die erzeugte Hitze blos geschmolzen, fliesst in den Schachtofen herab und fliesst durch die Oeffnung bei g in ein untergestelltes Gefäss h, in welchem er erstarrt. Da zur Erhitzung der ganzen Masse immer ein Theil des Schwefels brennen muss, so sind seitlich am Schachtofen, um der Luft Zutritt zu gestatten, Oeffnungen fff angebracht.

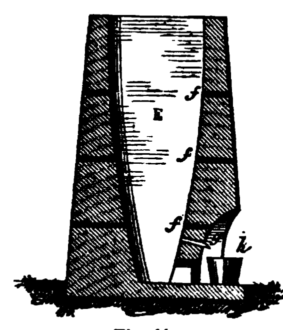


Fig. 11.

Die Oefen fassen 4000—4500 Kilogramm Erz, geben aber auf 30 p.C. Schwefelgehalt des Erzes nur 8—10 p.C., also nur etwa den dritten Theil Ausbeute.

Dieses Aussaigern des Schwefels hat die grossen Nachtheile, dass dabei sehr viel Schwefel verloren geht und grosse Massen schwefliger Säure entstehen, welche in weitem Umkreis äusserst schädlich auf die Vegetation einwirken.

Gewinnung in Meilern (Calcaroni). — Diese Art der Schwefelgewinnung hat vor der eben beschriebenen den Vorzug, dass dabei weit weniger schweflige Säure entsteht, also auch weniger Schwefel verloren geht. Die Schwefelsteine werden auf einer geneigten Sohle in einen grossen Haufen aufgebaut. Im Inneren dieses Haufens befinden sich vertikale Zugschächte, die oben offen sind und mit steinernen Platten bedeckt werden können. In diese Zugschächte herein werden Grasbündel geworfen, welche in geschmolzenen Schwefel getaucht sind und angezündet werden, um den ganzen Meiler anzuzünden. Nachdem die brennenden Bündel 12 Stunden sich in den Schächten befinden, werden die letzteren mit den Steinplatten zugedeckt und der ganze

Haufen mit einer Schicht von Lehm, Erde, Erzklein etc. bedeckt. An der tiefsten Stelle der geneigten Sohle des Meilers befindet sich ein Stichloch, welches mit Thon verschlossen ist und vor welchem sich, da die Sohle rinnenförmig gegen dasselbe abfällt, sämmtlicher geschmolzene Schwefel ansammelt. Dieses Stichloch wird von Zeit zu Zeit geöffnet und der dann ausfliessende Schwefel in Gefässen aufgesammelt.

Man hat kleine Meiler von 100—160 Kubikmeter Inhalt, doch sind die grösseren von 800—1000 Kubikmeter vorzuziehen. Ein derartiger Meiler brennt ungefähr zwei Monate und die Ausbeute beträgt 10—15 p.C. an reinem Schwefel.

Apparat zur Gewinnung des Schwefels von Emile und Pierre Thomas. — In demselben wird das Erz sehr rasch auf 130° erhitzt, und wenn man diese Operation täglich zehnmal wiederholt, kann man in einem verhältnissmässig kleinen Raum ohne Schwefelverlust und Bildung von schwefliger Säure ebensoviel Erz verarbeiten als in einem Calcarone von 400 Kubikmeter Inhalt. Der Apparat ist Fig. 12 und 13 abgebildet. In einem Eisenblechcylinder A von 80—100 Centimeter Weite und 4—6 Meter Länge befinden sich zwei Schienen rr, auf welchen ein Wagen mit Erz gefüllt bis über den Ansatz D geschoben werden kann. Nach Einführung des Wagens wird der Cylinder A hermetisch verschlossen und in die Röhre tt Dampf von 4—5 Atmosphären Spannung eingeleitet. Aus dieser Röhre tritt er durch eine Menge kleiner Löcher in feinen Strahlen aus. Die in dem Apparat zu Anfang sich befindende Luft wird durch den geöffneten Hahn a aus-

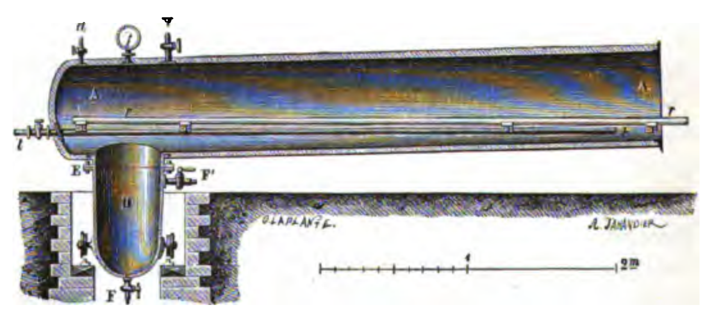


Fig. 12.

getrieben, dann a geschlossen und der restirenden Luft, sowie dem Dampf durch Oeffnen des Hahnes F ein nur kleiner Ausgang gelassen. Im Falle bei F Verstopfung eintreten sollte, kann der Ausgang durch F' stattfinden. Die Temperatur steigt im Inneren des Cylinders sehr rasch auf 130°, der Druck kann durch das Manometer S beobachtet werden. Der Schwefel schmilzt und fliesst durch die durchlöcherten Wände des

Wagens in den untergestellten Blechkegel D' (Fig. 13). In ein bis anderthalb Stunden ist die Operation beendet und man leitet dann den Dampf aus dem ersten Cylinder durch den Hahn V in einen zweiten Cylinder zur Austreibung der Luft und Vorwärmung desselben. Man schraubt hierauf den mit Rädern versehenen Ansatz DD ab, lässt ihn auf die unter demselben in nicht weiter Entfernung angebrachten Schienen sinken und führt ihn zur Entleerung des Blechkegels D' in's Magazin. Die Wagen, welche noch die erschöpften Rückstände enthalten, werden herausgezogen und durch frisch beschickte ersetzt.

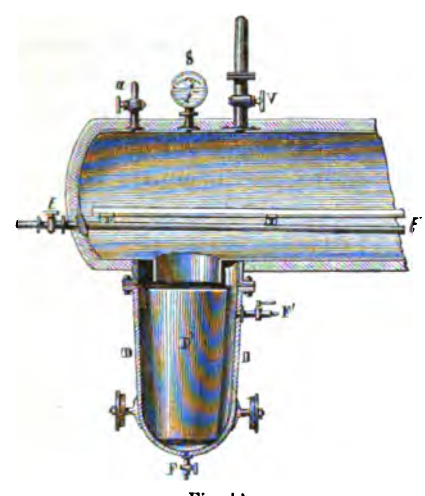


Fig. 13.

An manchen Orten, wo man sehr schwefelreiche Rohmaterialien hat, wird der Schwefel blos in einem gusseisernen Kessel B (Fig. 14) geschmolzen, wobei man die Masse auf 120—150° erhitzt. Dabei muss man vermeiden, mit der Temperatur bis gegen 250° zu steigen, weil der Schwefel bei dieser Temperatur zäh und dickflüssig wird. Nachdem die Unreinigkeiten sich abgesetzt haben, schöpft man den flüssigen Schwefel mit dem Löffel C aus und giesst ihn in das nebenstehende Gefäss D aus Holz oder Eisenblech.

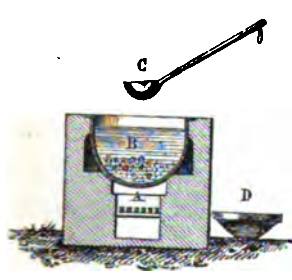


Fig. 14.

Die erdigen Rückstände, welche sich aus dem geschmolzenen Schwefel abgesetzt haben, werden je nach Umständen nach einem der anderen Verfahren nochmals auf Schwefel verarbeitet, oder nicht mehr weiter benützt.

Gewinnung durch Destillation. — Die Destillirapparate gestatten noch die Verarbeitung eines Erzes, das nur circa 12 p.C. Schwefel enthält. Der Destillirapparat besteht aus grossen Tiegeln AA (Fig. 15 auf folg. Seite), von welchen 12 bis 16 in zwei Reihen nebeneinander in einem Ofen stehen, so dass zwischen den zwei Reihen Raum für das Brennmaterial bleibt. In jeden Tiegel werden 25 Kilogramm Erz eingefüllt und die Oeffnung der Tiegel durch Auflegen von Thonplatten und Verschmieren mit Lehm verschlossen. Durch ein Ansatz-

rohr werden die Schwefeldämpfe in einen zweiten Tiegel, die Vorlage B, geleitet, in welcher sie sich verdichten. Der flüssige Schwefel fliesst durch die Oeffnung bei C in das untergestellte Gefäss D. 12 Tiegel, die zusammen ungefähr 300 Kilogramm Rohmaterial enthalten, verlangen zur Feuerung ungefähr 70 Kilogramm Holz und liefern in einer Operation, die 7 Stunden dauert, etwa 96 Kilogramm Schwefel. Führt man in 24 Stunden 3 Operationen aus, so producirt man in dieser Zeit mit einem Ofen von 12 Tiegeln 288 Pfund Schwefel.



Fig. 15.

Trotzdem man auf diese Weise gleich destillirten Schwefel erhält, ist er niemals ganz rein, weil bei dem lebhaften Sieden des Schwefels in den Töpfen Unreinigkeiten mit übergerissen werden, so dass auch dieser Rohschwefel 3—10 p.C. Verunreinigungen enthält.

Die Menge der Verunreinigung im Schwefel kann man leicht bestimmen. Man unterwirft eine kleine abgewogene Probe der Destillation und wägt entweder den überdestillirten reinen Schwefel, oder den Rückstand, oder wohl auch beide.

Die Rohschwefelproduction in Sicilien ist trotz der Unvollkommenheiten des Betriebs eine gewaltige. Es werden nach Payen jährlich 208,655000 Kilogramm, die einen ungefähren Werth von 6,670000 Rthlrn. repräsentiren, ausgeführt.

6. Reinigung des Rohschwefels.

Das Raffiniren des Rohschwefels hat zum Zweck: Entfernung der mechanisch beigemengten erdigen Stoffe *, sowie auch der Stoffe, welche wie der Schwefel flüchtig sind, deren Trennung vom Schwefel aber sehr schwer und niemals vollständig effectuirt werden kann. Diese flüchtigen Stoffe sind Selen und Arsen, von welchen namentlich das

---

* Die folgenden Rohschwefelanalysen sind von Mène (Wagner's Jahresbericht 1867, S. 157) ausgeführt:

	1.	2.	3.	4.	5.
Schwefel (in CS^2 löslich) . . .	90,1	96,2	91,3	90,0	88,7
Kohlige Substanz	1,0	0,5	0,7	1,1	1,0
Schwefel (in CS^2 unlöslich) . .	2,0	—	1,5	2,1	1,7
Kieselsand	2,3	1,5	3,3	2,8	5,5
Kalkstein (auch Cölestin) . . .	4,1	1,8	2,5	3,0	2,8
Verlust	0,5	—	0,7	1,0	0,3

letztere in vielen Fällen eine sehr schädliche Beimengung ist. Ein weiterer Zweck des Raffinirens des Schwefels besteht in der Umwandlung desselben in die im Handel beliebte Form. Die gewöhnlichsten Formen sind die Stangenform, der Stangenschwefel, und das feine pulverförmige Sublimat, die Schwefelblumen oder Schwefelblüthen.

Zur Reinigung des Rohschwefels bediente man sich früher eines ähnlichen Apparates, wie er Fig. 14, S. 123 abgebildet ist. Darin wurde der Rohschwefel einfach umgeschmolzen und nach dem Absetzen der Unreinigkeiten abgeschöpft. Nach einer verbesserten Methode wurde er destillirt, wobei man aber immer noch kein ganz reines Product erhielt. Jetzt werden beide Operationen, das Umschmelzen und Destilliren, vereinigt, beide Operationen aber in einem Apparat ausgeführt. Dabei kann man nach Belieben den Schwefel als „Stangenschwefel" oder in Form von „Schwefelblumen" erhalten.

Ein solcher Reinigungsapparat, wie er in und bei Marseille, von wo dieser Industriezweig ausging, gebräuchlich ist, ist auf Tafel I. abgebildet. Er besteht aus zwei eisernen Cylindern B (Fig. 1 u. 2) von 1½ Meter Länge und ½ Meter Durchmesser, welche vorn durch eine Eisenplatte B′ verschlossen werden können. An jeden der beiden Cylinder schliesst sich ein ebensoweiter, nach aufwärts gebogener eiserner Cylinder B″ an, der 1 Meter lang ist. Dieser ganze Apparat befindet sich in einem Mauerwerk aus feuerfesten Steinen. Unter dem Cylinder B befindet sich der Feuerraum A, welcher für Steinkohlen-, Holz- oder Torffeuerung eingerichtet ist. Die Flamme umspült zuerst den Cylinder B und gelangt durch den Feuerkanal CC unter den Kessel D, in welchem Schwefel geschmolzen wird. Dieser Schmelzkessel hat 1 Meter Durchmesser, 1 Meter Höhe, ist oben durch einen Deckel verschliessbar und steht durch einen Hahn und das Rohr F mit den Cylindern B in Verbindung. Der Cylinder B mündet durch den Ansatz B″ in die Kammer G. Diese ist aus Backsteinen gemauert, die Fugen sind durch Mörtel verstrichen, der aus Kalk und sehr feinem Sand bereitet ist. Durch einen Schieber I, der durch die Stange I′ verstellt werden kann, ist ein Oeffnen oder Verschliessen der Mündung von B″ nach Belieben ermöglicht. Die gemauerte Kammer ist 7 Meter lang, 5 Meter tief und 2,3 Meter hoch, fasst also etwa 80 Kubikmeter. An einem Ende derselben ist eine schräge Thür Q, durch welche ein Arbeiter in die Kammer gelangen kann, angebracht. Die Thüre ist von Eisenblech, innen mit Blei überzogen, aussen durch ein leichtes Mauerwerk verschlossen. Am unteren Theil der einen Seite der Kammer ist ein schräger Ausschnitt durch eine gusseiserne Platte verschlossen, in wel-

cher sich ein Loch von 1 Centimeter Durchmesser befindet. Darin ist eine konische Stange SK leicht beweglich, und mittelst dieser kann das Loch nach Belieben geschlossen oder mehr oder weniger geöffnet werden. Um die Bewegung der Stange besser reguliren zu können, ist auf der Stange eine Schraube, die in einem auf beiden Seiten eingemauerten Querstück läuft, angebracht. Der durch die Oeffnung bei J durchfliessende geschmolzene Schwefel gelangt zuerst auf eine geneigte Platte von Gusseisen und von da in den Kessel L, der auf einem Ofen steht. Neben diesem Kessel befindet sich ein Drehkübel M, der durch Scheidewände in 6—8 Fächer getheilt ist. Bei N ist ein Gestell, auf welchem die Schwefelstangen aufgebeugt werden.

An vielen Orten hat man dieses combinirte Verfahren des Umschmelzens und Destillirens des Rohschwefels zum Zweck seiner Reinigung noch nicht eingeführt, so z. B. bedient man sich zu Rosenau in Schlesien zum Reinigen des Rohschwefels eiserner Kolben, in welchen man denselben erhitzt und aus welchem man die Dämpfe in vorgelegte Thonvorlagen leitet, in welchen der Schwefel condensirt wird.

Zu Altsattel in Böhmen destillirt man aus eisernen Retorten mit eiserner Vorlage.

7. Stangenschwefel.

Zur Darstellung des Stangenschwefels in dem Tafel I, Fig. 1 u. 2 gezeichneten Apparat verfährt man in folgender Weise. Für die erste Operation wird jeder der Cylinder BB mit 300 Kilogramm rohem Schwefel, der möglichst rein und trocken ist, beschickt, dann mittelst des auflutirten Deckels B′ geschlossen. Zuerst wird blos eine der beiden Retorten erhitzt, und erst wenn die Destillation des Schwefels in dieser ersten Retorte halb beendigt ist, erhitzt man auch die zweite. Die Feuerluft gelangt durch CC unter den Kessel D, in welchen man 750—800 Kilogramm Rohschwefel gebracht hat. Hier schmilzt der Schwefel und erleidet eine Vorreinigung, indem das Wasser verdunstet, die leichteren mechanischen Verunreinigungen: Holz etc. obenauf schwimmen, die schwereren: Sand, Schwefelkies, Kalkstein etc. sich zu Boden setzen.

Sobald die Destillation im ersten Cylinder beendigt ist, lässt man mittelst eines Hahns durch das Rohr F geschmolzenen Schwefel von D in die Retorte B fliessen und beschickt diese von Neuem. An dem Sinken des Niveaus in dem Kessel D kann man beurtheilen, wann etwa 150 Liter, das ist ungefähr gleich den zur Beschickung erforderlichen 300 Kilogramm Schwefel, ausgelaufen sind. Dann wird der Hahn geschlossen, das Rohr hinweggenommen und das Loch im Deckel B′,

durch welches das Rohr F in die Retorte führte, mit einem Propfen aus gebranntem Thon verschlossen.

Während der Operation entweicht die durch die Wärme stark ausgedehnte Luft durch eine Klappe H aus Blech, welche durch ein Gegengewicht fast im Gleichgewicht erhalten ist, damit die Luft in der Kammer keinen Druck ausübt. Durch einen starken Druck würde die Festigkeit und Dichtigkeit des Mauerwerks nothleiden.

Jede Destillation dauert 8 Stunden, alle 4 Stunden wird abwechselnd einer der beiden Cylinder gefüllt. Demnach werden in den sechs Chargen, die in 24 Stunden zur Ausführung kommen, 1800 Kilogramm Rohschwefel destillirt. Durch diese unausgesetzte Destillation wird die Kammer immer über der Schmelztemperatur des Schwefels erhalten, so dass sich der Schwefel in flüssiger Form ansammelt. Sobald sich das Niveau des geschmolzenen Schwefels in der Kammer auf 12 bis 18 Centimeter erhoben hat, lässt man ihn durch Oeffnen des Hahns K langsam in den erwärmten Kessel L ausfliessen, während ein Arbeiter denselben fortwährend mit einem Löffel (Tafel I, Fig. 5) in die hölzernen Formen (aus Buchsbaumholz gedreht) P,P' (Tafel I, Fig. 6) giesst.

Um die Arbeit des Giessens ohne Unterbrechung mit einem Giessapparat fortsetzen zu können, nimmt ein Kind die gefüllte, erkaltete Form aus dem Kübel M (Fig. 3), M' (Fig. 4), entleert sie und giebt sie dem Giesser, der sie von Neuem füllt und wieder in eines der Fächer in Wasser stellt. Auf diese Weise wird ein Fach nach dem anderen gefüllt, und während die folgenden gefüllt werden, erkalten die Formen in den ersten und können entleert werden.

Um die Schwefelstangen aus den Formen zu nehmen, wird der etwas konische Propfen O der Form (Fig. 6) aufgestossen, worauf dann die Schwefelstangen, die sich zudem beim Erkalten etwas zusammengezogen haben, beim Umdrehen der Formen leicht herausfallen. Dieselben werden auf dem Gestell N aufgehäuft und erkalten hier vollends.

Der ganz frisch geschmolzene Schwefel ist halbdurchscheinend, gelb bis orangegelb, nach und nach wird er undurchsichtig und nimmt die hellgelbe Farbe des im Handel sich findenden Schwefels an.

Der Stangenschwefel wird gewöhnlich in Fässern von weichem Holz, die inwendig mit weissem Papier ausgeschlagen sind, versandt.

8. Schwefelblumen.

Wenn man Schwefeldämpfe sehr rasch bis unter ihren Schmelzpunkt abkühlt, so erhält man den Schwefel nicht in Form einer zusammenhängenden geschmolzenen Masse, sondern in Gestalt eines feinen

Pulvers, welches aus kleinen, mikroskopischen Kryställchen besteht, das sind die Schwefelblumen.

Man bedient sich zur Darstellung der Schwefelblumen desselben Apparates wie zur Herstellung des Stangenschwefels (Taf. I, Fig. 1 u. 2). Es darf aber dabei die Temperatur der Kammer nie über 111° steigen, damit die Schwefelblumen, die man erhalten will, nicht schmelzen. Um dies zu erreichen, reducirt man die während 24 Stunden vorzunehmenden Destillationen auf zwei zu je 150 Kilogramm Rohschwefel. Bei einer derartigen langsamen Destillation erwärmt sich die Kammer nie bis zum Schmelzpunkt des Schwefels und die Schwefelblumen behalten ihre Form.

Sobald die Schicht der niedergeschlagenen Schwefelblumen eine Höhe von 50—60 Centimeter erlangt hat, öffnet man die Thüre Q und schafft sie durch diese heraus.

Die trockenen Schwefelblumen werden in Fässer, die innen mit Papier ausgeschlagen sind, oder in Säcke von dichter Leinwand verpackt.

Es liegt auf der Hand, dass die Schwefelblumen immer etwas höher im Preise stehen müssen, als der Stangenschwefel, denn mit ein und demselben Apparat kann man in 24 Stunden nur den sechsten Theil von dem an Schwefelblumen fabriciren, was man an Stangenschwefel in derselben Zeit erhält. Dabei geht bei der Schwefelblumenbereitung mehr Hitze verloren, als bei der Herstellung des Stangenschwefels.

Wegen ihrer feinen Vertheilung sind aber die Schwefelblumen leichter entzündlich und geeigneter zu Mischungen mit festen Körpern und Flüssigkeiten, als der Stangenschwefel. Dagegen sind sie unreiner als Stangenschwefel, enthalten mehr Feuchtigkeit, etwas Schwefelsäure und schweflige Säure, ja selbst etwas eines Kohlenwasserstoffs. Man kann die Schwefelblumen leicht durch Waschen mit Wasser und nachheriges Trocknen reinigen.

Es wird desshalb der Stangenschwefel überall da, wo es sich um reinen Schwefel handelt, vorgezogen, selbst wenn er, wie z. B. bei der Darstellung des Schiesspulvers, noch gepulvert werden muss.

Der durch die Verwendung gegen die Traubenkrankheit sehr gesteigerte Verbrauch der Schwefelblumen gab Veranlassung zu Versuchen, die die Vermeidung der Verluste und sonstigen Nachtheile bei der Bereitung der Schwefelblumen zum Zweck hatten. Man kam zu günstigen Resultaten dadurch, dass man die Oberfläche der Destillationsapparate und den Inhalt der Kammern, in welchen die Condensation stattfindet, vergrösserte.

Der Apparat von Dujardin, von Bailly verbessert, ist Tafel I, Fig. 7 u. 8 abgebildet und hat folgende Einrichtung. Das gusseiserne

Destillationsgefäss E hat in der Mitte eine starke Ausbauchung und endigt in zwei verengten, aufwärts gebogenen Hälsen, von welchen der vordere durch einen Deckel gewöhnlich geschlossen ist, der hintere die Schwefeldämpfe nach der Kammer leitet.

Die Art und Weise, wie der Feuerraum JJ angebracht ist, verhindert, dass die Destillationsgefässe direct von der Flamme getroffen und zu stark erhitzt werden. Die Verbrennungsgase umspülen zuerst das Destillationsgefäss E und gelangen durch einen Feuerkanal unter den Kessel A, in welchem der Rohschwefel geschmolzen wird und worin sich die schwereren mechanischen Beimengungen in der ringförmigen Rinne bei c absetzen. Der geschmolzene Schwefel gelangt durch Oeffnen des Ventils b durch eine Röhre in den Destillationsapparat. Die Umfüllung des geschmolzenen Schwefels geschieht hier ohne Anwendung der beweglichen Röhre, die bei dem vorhin beschriebenen Apparat nothwendig ist.

Der Schieber FF′ ist dazu bestimmt, die Communikation des Destillirraumes mit der Kammer unterbrechen zu können, wenn aus jenem die Rückstände entfernt werden. Die Kammer unterscheidet sich von denen des älteren Systems nur durch ihre Grösse; sie ist 12 Meter lang, 10 Meter breit und 5 Meter hoch, so dass sie einen Inhalt von 600 Kubikmetern hat. Der Bau derselben muss mit derselben Sorgfalt und mit Anwendung derselben Materialien ausgeführt werden, wie dies beim älteren Apparat beschrieben ist.

Das Destillationsgefäss E hat im Querschnitt (Fig. 7) eine Höhe von 55 Centimeter und eine Breite von 85 Centimeter. Die Länge desselben ist gleich 1 Meter 94 Centimeter. Es ist dieses Destillationsgefäss demnach weit grösser als das ältere und kann auf einmal mit 750 Kilogramm Schwefel beschickt werden.

Mit diesem Apparat erzielt man bei billigerer Arbeit nahezu die doppelte Production an raffinirtem Schwefel, als mit dem älteren Apparat.

Eine weitere Verbesserung dieses Apparates besteht darin, dass man dem Destillationsgefäss linsenförmige Gestalt giebt und die Feuerluft zuerst über den oberen Theil derselben, der mit einer Schicht feuerfesten Thons umgeben ist, leitet, dann erst unter dem Destillationsgefäss hindurch entweder direct in die Esse oder zum Schmelzen des Schwefels unter einen darüber stehenden Kessel.

Fig. 16 u. 17 geben zwei Verticalschnitte, Fig. 18 einen Horizontalschnitt des Apparates. B,B″ Rost und Feuerraum, C″C Feuerkanal, der die Feuerluft entweder direct in die Esse oder unter den Vor-

wärmkessel führt, A das Destillationsgefäss von 1 Meter 66 Centimeter Durchmesser, 48 Centimeter Höhe; die Mündung 24 Centimeter

Fig. 16. Fig. 17.

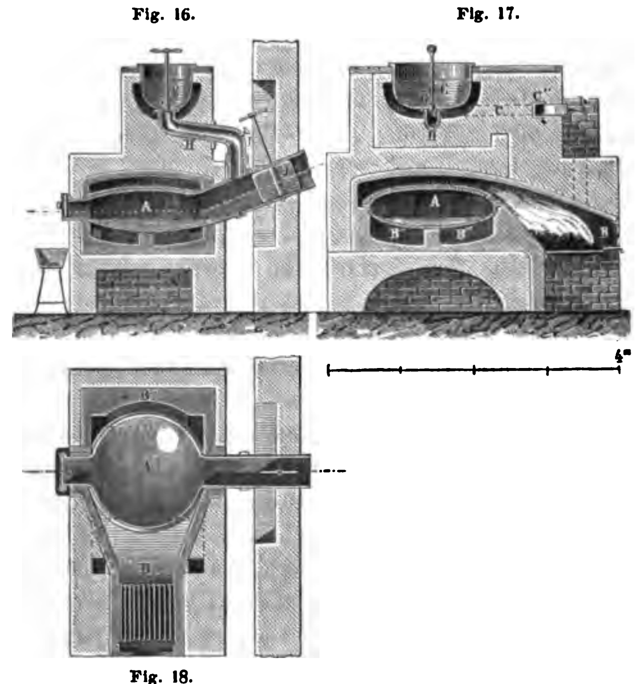


Fig. 18.

breit und 18 Centimeter hoch, ist durch einen Deckel mittelst Querstange verschlossen. Die Röhre des Destillationsapparates, die in die Kammer führt, ist 78 Centimeter breit und 43 Centimeter hoch. Die Röhre H, durch welche der geschmolzene Schwefel in das Destillationsgefäss fliesst, hat 22 Centimeter Durchmesser, der ellyptisch geformte Vorwärmkessel E hat einen grossen Durchmesser von 1 Meter 10 Centimeter, einen kleinen Durchmesser von 66 Centimeter und eine Tiefe von 96 Centimeter.

Steht mit einem derartigen Apparat zum Raffiniren des Rohschwefels auf Stangenschwefel eine Kammer von 300 Kubikmeter Inhalt in Verbindung, so kann man, wenn er zwei Destillationsgefässe hat, von welchen jedes in 24 Stunden viermal mit 600 Kilogramm Rohschwefel chargirt werden kann, 4800 Kilogramm in 24 Stunden verarbeiten. Ist die Kammer dagegen auf Blumen eingerichtet von 600 Kubikmeter Inhalt, so erhält man in derselben Zeit 2400 Kilogramm Schwefelblumen.

Kostenberechnung der Reinigung des Schwefels.

Stangenschwefel. Kammer von 300 Kubikmeter Inhalt.		Schwefelblumen. 600 Kubikmeter Inhalt.	
Rohschwefel, 4800 Kilogr. à 100 Kil. 20 Fr. .	960	2400 à 20 Fr. .	480
Brennmaterial, 14 Hectoliter à 2 Fr. 50 c. . .	35	12 Hectoliter . .	30
Arbeitslohn	16		8
Abnutzung, Zinsen, Verpackung etc.	20		14
	1031		532
Product: 4600 Kilogr. Stangenschwefel à 100 Kil. 23 Fr. 50 c.	1081	2184 Kil. Schwefelblumen à 100 Kil. 27 Fr.	589. 68
Gewinn	50	Gewinn .	57. 68

Kostenberechnung für pulverisirten Schwefel.

Rohschwefel, 10000 Kilogr. à 100 Kilogr. 20 Fr.	2000
Zerreiben, allgemeine Kosten, Zinsen etc.	30
Gesammtausgaben	2030
Product: 9850 Kilogramm gepulverter Schwefel à 100 Kilogr. 22 Fr. . . .	2167
Gewinn	137

Wenn man die Ursachen betrachtet, welche die vielen Aenderungen in den seit 1825 (der Zeit, in welcher Michel in Marseille die Destillation des Schwefels einführte) gebräuchlichen Reinigungsapparaten herbeigeführt haben, ist nicht zu verkennen, dass alle Verbesserungen darauf hinausliefen, die Tiefe der Destillationsgefässe zu verringern, die Oberfläche des flüssigen Schwefels zu vergrössern und die Temperatur im oberen Theil des Destillationsgefässes zu erhöhen. So kam man von tiefen Kesseln zu Cylindern, dann auf ausgebauchte Retorten und endlich auf die linsenförmigen Apparate. Es hängt dies mit der latenten Wärme des Schwefeldampfes zusammen, die in früheren Apparaten so gering war, dass sich ein grosser Theil des Dampfes nahe über der Oberfläche des siedenden Schwefels wieder verdichtete, zu demselben zurückfloss und von Neuem verdampft werden musste. Dadurch wurde natürlich viel Zeit und Brennmaterial verloren, welchen Nachtheilen durch die Construction der neuesten Apparate möglichst abgeholfen ist.

9. Gewinnung des Schwefels aus Kiesen.

Gewinnung aus Schwefelkies. Die Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies lohnt sich nur in den Gegenden, in welchen die Arbeitslöhne noch niedrig, das Brennmaterial und das Erz in grosser Menge billig zu beschaffen sind. Sie wurde zuerst in Frankreich zur Zeit der französischen Revolution von Dartigues in Anwendung ge-

bracht, als Frankreich den Schwefel nicht mehr von Sicilien beziehen konnte.

Reiner Schwefelkies hat die Zusammensetzung FeS^2 oder FeS^2, er enthält 53,33 p.C. Schwefel und kann davon durch starkes Erhitzen die Hälfte, also 26,66 p.C. abgeben. Dabei müsste man den Kies so stark erhitzen, dass der Rückstand schmelzen, sich in die Thoncylinder hineinziehen und dieselben bald zerstören würde. Man erhitzt desshalb nur so stark, dass man etwa 13—16 p.C. ausbringt, es bleibt dann ein nicht zusammengeschmolzener Rückstand, welcher leichter aus dem Apparat herausgenommen werden kann.

Die Operation wird in den Schwefeltreiböfen ausgeführt. In denselben liegen nach vorn geneigte conische Retorten aus Thon in Reihen neben und über einander. Die vorderen dünneren Enden der Retorten münden ausserhalb des Ofens in ein gemeinschaftliches Rohr, das hintere Ende, auf der entgegensetzten Seite des Ofens etwas hervorragend, dient zur Füllung der Retorte mit Kiesen und ist durch einen Deckel verschliessbar. Beim Erhitzen condensirt sich der Schwefel in dem vorderen Ende und dem Ansatz der Retorte und fliesst in den gemeinsamen Condensator. Statt des gemeinsamen Condensators hatte man früher und hat man auch jetzt noch an einzelnen Orten an dem geneigten Ende einer jeden Retorte ein mit Wasser gefülltes Gefäss angebracht, in welches der condensirte Schwefel hineintropfte. Jede Retorte wird mit 25 Kilogramm Kies beschickt.

In Folgendem ist eine Preisberechnung für Schwefel aus Schwefelkies gegeben. Die eine Columne enthält die Zahlen für ein in Bezug auf den Preis der Brennmaterialien und Arbeitslohn möglichst ungünstig, die zweite für ein möglichst günstig gelegenes Etablissement.

Gewinnung des Schwefels in einem Ofen zu 24 Retorten.

1800 Kilogr. Schwefelkies (für 3 Operationen in 24 Stunden)	2 fr.	2 fr.
1000 Kilogr. Steinkohlen	40 „	10 „
Arbeitslohn	8 „	6 „
Reparaturen, Zinsen und andere Kosten	8 „	8 „
Product = 252 Kilogr. Schwefel, welche kosten	58 „	26 „

In dem ersten Fall kosten 100 Kilogr. (= 2 Zoll-Ctr.) Schwefel 21 fr., ein Preis, der höher ist als der Durchschnittspreis des sicilianischen Roh-Schwefels, im zweiten Fall kosten 100 Kilogr. Schwefel aber nur 10 fr. 30 c., was weit weniger ist als er im Handel kostet.

In einzelnen Gegenden Frankreichs wird Schwefel aus Schwefelkies auch in Schachtöfen, ähnlich den Kalköfen, gewonnen.

Besondere Beachtung verdient nach MÈNE * der in Schweden übliche continuirliche Schwefelofen. Die Kiese kommen in einen Ofen ebenfalls ähnlich dem Kalkofen, der aber oben in einen anfänglich geneigten, dann horizontalen Schlot mündet und in welchem der Schwefel condensirt wird. Der mit Schwefelkies beschickte Ofen wird mittelst Holz oder Torf angesteckt, die weitere Erhitzung geschieht auf Kosten der brennenden Kiese selbst. Während unten durch eine Seitenöffnung die abdestillirten Schwefelkiese herausgenommen werden, werden von oben her fortwährend neue nachgefüllt. Nach MÈNE erhält man mittelst dieser Oefen die Hälfte des in dem Schwefelkies enthaltenen Schwefels, während man mit Thonretorten nur etwa den dritten Theil ausbeutet.

Erwähnt sei hier noch, dass man neuerdings vielfach und zum Theil mit Erfolg versucht hat, den Schwefel aus dem Schwefelkies auf indirectem Wege zu gewinnen. Dabei wird der Schwefelkies verbrannt und die dabei entstehende schweflige Säure durch glühende Kohlen oder Kohks, in manchen Fällen durch Schwefelwasserstoffgas reducirt.

In allen Fällen kann der erhaltene Rückstand entweder direct oder durch eine nachträgliche Röstung in schwefelsaures Eisenoxydul übergeführt und auf Eisenvitriol verarbeitet werden.

Gewinnung des Schwefels aus anderen Schwefelmetallen. — In Schweden und im Harz wird Schwefel als Nebenproduct der Röstung von Kupferkies oder auch Bleiglanz haltender Erze gewonnen. Man bedient sich dabei entweder der Stadeln oder der freien Haufen.

10. Regeneration des Schwefels.

Gewinnung aus den Sodarückständen. — Nachdem schon seit langer Zeit versucht worden war, die Sodarückstände, welche beträchtliche Mengen Schwefel enthalten, auf diesen zu verarbeiten, ist es im Jahr 1863 MOND und nach ihm SCHAFFNER gelungen, eine Methode zu erfinden, welche in neuester Zeit in grossem Maassstabe angewendet wird.

SCHAFFNER's Gewinnungsmethode. — Die Sodarückstände enthalten eine Doppelverbindung von Schwefelcalcium und Kalk, aus welcher, wenn man die Rückstände in Haufen längere Zeit an der Luft liegen lässt, Polysulfurete des Kalks und unterschwefligsaurer Kalk entstehen. Laugt man mit Wasser aus, so lösen sich die gebildeten

* WAGNER's Jahresbericht f. 1867, S. 158.

Kalksalze in Wasser auf. Die erhaltene Lauge wird in der Wärme mit Salzsäure zersetzt, dadurch wird Schwefel abgeschieden, ein Theil des Schwefels aber entweicht in Form von schwefliger Säure. Damit aber diese nicht verloren geht, wird sie in ein zweites Gefäss mit frischer Lauge geleitet, wobei sie, auf die Polysulfurete einwirkend, mit dem Schwefel dieser letzteren auch den eigenen Schwefel abscheidet. Der gefällte Schwefel wird ausgewaschen und mit Wasser und wenig kaustischem Kalk in eisernen Kesseln unter Druck mittelst heissen Dampfs geschmolzen und dann in Formen gegossen. Der Preis dieses regenerirten Schwefels, der von derselben Reinheit wie der Stangenschwefel ist, beträgt pro Ctr. 11 Fr. 80 c. in der Fabrik des „Vereins chemischer Fabriken zu Mannheim", welche jährlich 10000 Ctr. nach dieser Methode producirt.

Während in Deutschland hauptsächlich nach diesem Verfahren gearbeitet wird, ist in England die MOND'sche Gewinnungsmethode* in den meisten grossen Fabriken, ebenso in Frankreich in mehreren Fabriken eingeführt. Auch dieses Verfahren beruht auf theilweiser Oxydation der Rückstände, dem Auslaugen und Fällen des Schwefels mittelst Salzsäure. Es weicht nur in seiner praktischen Ausführung vom SCHAFFNER'schen Verfahren ab.

Ausserdem giebt es noch eine Reihe von Methoden, nach welchen der Schwefel aus den Sodarückständen zuerst zum Theil oder ganz in schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff übergeführt und aus diesen Verbindungen wieder in Form von Schwefel abgeschieden wird.

Auch aus einem Nebenproduct der Reinigung des Leuchtgases, der LAMMING'schen Mischung, ferner aus Schwefelnatrium und den schweflige Säure enthaltenden Röstgasen der Zinkblende etc. wird in neuerer Zeit Schwefel dargestellt.

11. Anwendung.

Der Rohschwefel dient zur Fabrikation der Schwefelsäure, der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs, überhaupt fast alle künstlichen Schwefelverbindungen werden direct oder indirect aus dem Rohschwefel gewonnen. Er dient ferner zum Befestigen von Eisentheilen in Steinen. Zum grossen Theil wird er auf raffinirten Schwefel verarbeitet.

Der raffinirte Schwefel wird angewendet zur Herstellung der Streichhölzchen, in grosser Menge zur Bereitung des Schiesspulvers, des Sprengpulvers und in der Feuerwerkerei. Diese

---

* WAGNER's Jahresbericht f. 1868, S. 175.

Anwendungen verdankt der Schwefel seiner Eigenschaft, sich bei einer Temperatur von 250° zu entzünden *.

Zusammensetzung verschiedener Sorten Schiesspulver.

	Salpeter:	Schwefel:	Kohle:
Preussisches Schiesspulver	75	11,5	13,5
Französisches „	75	12,5	12,5
Englisches und östreichisches Schiesspulver .	75	10	15
Schwedisches Schiesspulver	75	9	16
Chinesisches „	75,7	9,9	14,4

Seiner Schmelzbarkeit und Dünnflüssigkeit zwischen 111 und 140° wegen eignet sich der Schwefel besonders, um Abdrücke von Medaillen etc. zu erhalten. Da er sich leicht mit Metallen verbindet, so bedient man sich seiner zur Bereitung einer Reihe von Metallsulfiden, so des Schwefelquecksilbers (künstlicher Zinnober), des Schwefelkupfers, Schwefeleisens etc. Er dient ferner zur Darstellung einer Reihe von Kitten, namentlich Eisenkitten. Ein Eisenkitt, welcher durch Bildung von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd an der Luft erhärtet, wird erhalten durch Mengen von 100 Gewichtstheilen Eisenfeile; 3, 5, 10 oder 20 Gewichtstheilen Schwefelblumen; 3—5 Gewichtstheilen Salmiak und Anrühren dieses Gemisches mit Wasser zu einer knetbaren Masse. Er dient hauptsächlich zum Verstreichen der Fugen von Dampfkesseln, zum Verkitten eiserner Röhren etc.

Wenn man Kautschuk mit gelöstem Schwefel behandelt, so nimmt der erstere etwa 1—2 p.C. des letzteren auf, man erhält den sogenannten vulcanisirten Kautschuk, eine höchst elastische, auch in der Kälte elastisch bleibende, nicht klebende Masse, von der man in neuester Zeit ausgedehnten Gebrauch macht. Dieser Industriezweig wird weiter unten ausführlich behandelt werden.

Grobe Leinwand in geschmolzenen Schwefel getaucht, überzieht sich damit. Man stellt so die Schwefelfäden und die Schwefelschnitten dar, welche man in feuchten Fässern zu dem Zweck verbrennt, um darin schweflige Säure zu erzeugen, welche eine zu heftige Gährung und eine Zersetzung leicht zersetzbarer Flüssigkeiten verhindert. So werden z. B. die Fässer für Wein, Bier etc., ehe diese Getränke hineinkommen, „geschwefelt“. Auf gleiche Weise lässt sich flüssiges Blut, lassen sich viele gekochte Hülsenfrüchte conserviren.

* Das Pulver kann sich auf einer Platte, die auf 256—300° erhitzt ist, entzünden.

Das Einschwefeln mittelst brennenden Schwefels oder brennender Schwefelschnitten dient ferner dazu, um in Federn und im Getreide schädliche Insecten zu zerstören, Obstflecken auf Leinwand zu entfernen und in grösserem Maasstabe zum Bleichen von Seide, Wolle, Darmsaiten, Strohhüten, Hausenblase, Badeschwämmen etc. Das Bleichen mit den Gasen verbrannten Schwefels, das ist schweflige Säure, wird in gutverschliessbaren Räumen vorgenommen. Es sind dies circa 5 Meter hohe Kammern von etwa 300 Kubikmeter Inhalt, die ganz mit den zu bleichenden Stoffen angefüllt sind. Die letzteren, welche vorher mit Soda, Seife und Wasser gewaschen und dann ausgepresst sind, werden in noch feuchtem Zustand auf hölzernen Gestellen in dem Bleichraum bis auf 30—40 Centimeter Entfernung vom Boden aufgeschichtet, so dass die einzelnen Schichten etwa 15 Centimeter von einander entfernt sind. In den 4 Ecken der Kammer verbrennt man dann die nöthige Menge Schwefel zur Erzeugung der schwefligen Säure.

Beim Brennen des Russes in Kaminen lässt sich das Feuer durch Schwefel ersticken. Indem man nämlich Schwefel hineinwirft und darin verbrennen lässt, dabei das Nachströmen von Luft durch Verschliessen der Zuglöcher verhindert, füllt sich der ganze Kamin mit gasförmiger schwefliger Säure an, welche das Feuer erstickt. Die sogenannten Feuerlöschpulver enthalten ebenfalls Schwefel, der bei der Verbrennung durch die Bildung von schwefliger Säure die Flammen erstickt.

Das Bucher'sche Feuerlöschpulver enthält nach Heeren:

Salpeter	66	Gewichtstheile.
Schwefel	30	„
Kohle	4	„

Wie schon früher erwähnt, dient eine Lösung von Schwefel in Leinöl zum Imprägniren von Gypsabgüssen, Gypsüberzügen, Bausteinen etc.

In dem Verbrauch der Schwefelblumen ist eine ungemeine Steigerung eingetreten durch die Anwendung derselben als Mittel gegen die namentlich im südlichen Frankreich so verheerend wirkende Traubenkrankheit, die durch einen eigenthümlichen Pilz (Oïdium Tuckeri oder Érésiphe) hervorgerufen wird, der durch Bestäuben des Weinstocks mit Schwefelblumen zerstört werden kann. Die Schwefelblumen werden dabei auf die verschiedenen Theile des Weinstocks 1) vor der Blüthe, 2) während der Blüthe und 3) wann die Frucht sich zu bilden beginnt, aufgestäubt. In warmen Gewächshäusern erreicht man denselben Zweck schon dadurch, dass man die Schwefelblumen auf die Heizröhren streut.

Dieselben Resultate hat man mit Schwefelblumen erreicht bei An-

wendung derselben gegen die analogen Krankheiten der Pfirsichbäume, Rosensträuche und Hopfen, welche durch ähnliche Pilze veranlasst sind *.

Um den Schwefel gleichmässig auf allen Theilen der Pflanzen zu vertheilen, welche durch den Pilz angegriffen sind, hat man schon sehr verschiedenartige Apparate in Anwendung gebracht. Einer der allgemein gebräuchlichsten war bis zum Jahr 1856 der Blasebalg, welchen der Gärtner GONTIER in Vorschlag brachte. Seitdem haben OUIN und FRANK einen Apparat eingeführt, der einfacher in seiner Construction und viel billiger ist, die sogenannte boîte à houppe (zu deutsch Troddelbüchse). Die Figuren 19, 20, 21 und 22 geben ein Bild dieses einfachen Apparates. Fig. 19 zeigt ihn von aussen, Fig. 20 giebt einen Längsschnitt. Er besteht aus einem conischen Rohr aus Weissblech, das ungefähr, wie es Fig. 20 zeigt, zur Hälfte mit Schwefelblumen angefüllt wird. Das Gewicht des Schwefels beträgt etwa ½ Kilogramm.

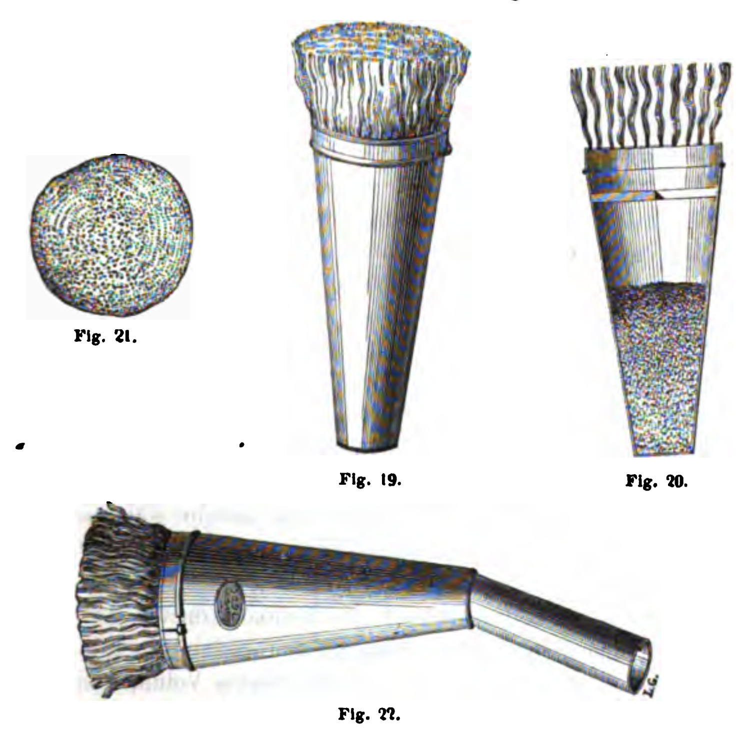


Fig. 21. Fig. 19. Fig. 20. Fig. 22.

Der obere Theil, welcher für den Apparat characteristisch ist, besteht in einem Deckel, der abgenommen werden kann. Dieser Deckel ist mit 5 Reihen Wolldochten besetzt, die in concentrischen Ringen von Blech

* Siehe ein kleines Werkchen von PAYEN über »die Krankheiten des Weinstocks, der Rüben, der Kartoffeln etc.«

festsitzen, indem sie innen ähnlich wie die Borsten einer Bürste durch einen feinen Draht gehalten werden. Zwischen den einzelnen Dochtreihen sind concentrische Oeffnungen, wie dies Fig. 21 zeigt. In $^3/_4$ der Höhe ist ein Kreuz aus feinen Weissblechstreifen angebracht, welches dazu dient, den zusammengeballten Schwefel wieder aufzulockern.

Durch Schütteln dieser halb mit Schwefelblumen angefüllten Büchse geht der Schwefel durch die Oeffnungen zwischen den Dochten und wird dadurch so fein vertheilt, dass er in Form eines feinen Staubes alle Theile des Weinstocks bestäubt. Trotzdem wäre sogar diese feine Vertheilung noch unzureichend, wenn nicht ein Theil des Schwefels durch die Sonnenstrahlen verflüchtigt würde und der dadurch gebildete Dampf sich auf anderen Theilen der Pflanze condensirte. Will man die Vertheilung des Schwefels noch vergrössern, so nimmt man statt Wolldochten solche aus Rosshaaren.

Die Troddelbüchse ist, wenn es sich darum handelt, die Gipfel sehr hoher Weinstöcke oder von Bäumen zu bestäuben, mit einem beliebig langen Ansatz (Fig. 22) versehen.

Wegen des höheren Preises der Schwefelblumen hat man versucht, statt derselben gepulverten Schwefel in Anwendung zu bringen, doch scheint es noch nicht entschieden zu sein, ob der letztere ganz dieselbe Wirkung hat. Nach Payen hat man bei Versuchen in Gärtnereien mit Schwefelblumen sicherere Resultate erzielt, während andrerseits die Winzer oft dem gepulverten Schwefel den Vorzug geben, doch wohl nur, weil er billiger ist.

Aus demselben Grund werden neuerdings häufig die Schwefelblumen durch gemahlenen Schwefel verfälscht, was aber leicht mittelst des Mikroskops nachgewiesen werden kann. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen richtig bereitete Schwefelblumen als kleine Kryställchen oder Krystallgruppen, während der gemahlene Schwefel ganz unregelmässige, eckige Körnchen bildet. Man kann dieselbe Fälschung dadurch erkennen, dass man in einen Glascylinder von 25 Kubikcentimeter Inhalt, der durch Theilstriche in 100 Theile getheilt ist, 5 Gramm des zu untersuchenden Schwefels und 25 Kubikcentimeter Aether bringt, umschüttelt und stehen lässt. Sind die Schwefelblumen rein, so nimmt der sich bildende Absatz ein möglichst grosses Volumen ein (50—70 Theilstriche), während der blos gemahlene Schwefel unter denselben Umständen ein viel kleineres Volumen einnimmt (24—40 Theilstriche).

Man kann an Schwefel ersparen und sich die Arbeit im Allgemeinen erleichtern, wenn man sich eines Blasebalgs ohne Ventil von Lavergne bedient. Derselbe ist Fig. 23 abgebildet. Der feingepulverte Schwefel, bei A eingegeben, wird durch die einströmende Luft aufge-

wirbelt und strömt dann beim jedesmaligen Zudrücken des Blasebalgs unter Bildung einer Wolke von Schwefelstaub durch den Ansatz B bei A wieder aus.

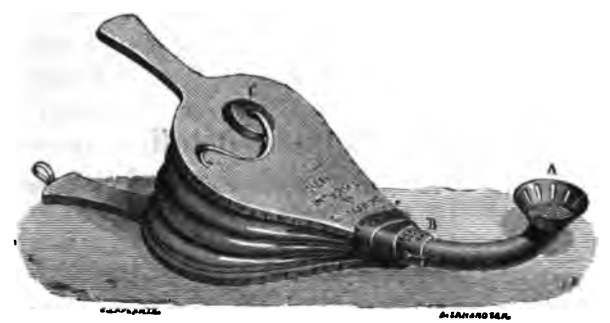


Fig. 23.

Ein Arbeiter kann in 7 Stunden auf diese Weise 10 Kilogramm Schwefel ausstreuen; das Fünffache dieses Quantums reicht hin für die Bestäubung eines Stückes Land von einem Hectare Grösse. Wie schon erwähnt, muss die Bestäubung dreimal, vor, während und kurz nach der Blüthezeit, ausgeführt werden. Die Kosten berechnen sich für die verschiedenen Schwefelsorten für Bestäubung eines Hectare in folgender Weise:

3 × 50 Kilgr.	Rohschwefel,	à 100 Kil. 22 Fr.	= 33	+ Arbeitslohn 40 Fr.	= 73
3 × 50 »	Stangenschwefel,	à 100 » 24,50	= 36,75	+ » 40	= 76,75
3 × 50 »	Schwefelblumen,	à 100 » 28	= 42	+ » 40	= 82.

Es schwanken demnach die Kosten für die Bestäubung eines Hectares Rebland je nach der Sorte Schwefel, die man in Anwendung bringt, zwischen 73 und 82 Fr. Dadurch kann aber eine Ernte vom fünf- bis zehnfachen Werth gerettet werden.

Der aus geschwefelten Trauben erzeugte Wein soll immer* in dem Moment, in dem er auf Fässer gezogen wird, eine schwache Reaction auf Schwefelwasserstoff zeigen. Dieser Schwefelwasserstoff verschwindet aber während der Gährung, und der Schwefel desselben geht in Form eines schwefelsauren Salzes in Lösung.

* WAGNER, Jahresbericht 1857, S. 284.

Schwefelkohlenstoff.

1. Geschichtliches und Eigenschaften. 2. Fabrikation. 3. Reinigung des rohen Schwefelkohlenstoffs. 4. Aufbewahrung. 5. Anwendung.

1. Geschichtliches und Eigenschaften.

Der Schwefelkohlenstoff wurde 1796 zufällig von LAMPADIUS in Freiberg beim Glühen von Kohlen mit Schwefelkies erhalten. Er beschrieb seine Eigenschaften, doch gelang es ihm bis zum Jahr 1803 nicht wieder, die Verbindung nach der alten Methode darzustellen. Unterdessen hatten CLÉMENT und DESORMES denselben Körper erhalten bei der Einwirkung von Schwefel und Kohle und gaben ihm auch den Namen Schwefelkohlenstoff. Ueber die Zusammensetzung desselben erhob sich in der Folge ein langer Streit. A. BERTHOLLET stellte die Behauptung auf, die Verbindung, welche CLÉMENT und DESORMES erhalten hätten, enthielte keinen Kohlenstoff, sondern nur Schwefel und Wasserstoff, auch VAUQUELIN sprach sich für diese Ansicht aus. Im Jahr 1811 reichte CLUZEL eine Untersuchung an die französische Akademie ein, nach welcher der Schwefelkohlenstoff neben Schwefel und Kohle auch noch Stickstoff und Wasserstoff enthalten sollte. In Folge dessen stellte VAUQUELIN erneute Versuche an und constatirte die wahre Zusammensetzung dieses Körpers.

Der Schwefelkohlenstoff hat die Zusammensetzung CS^2 oder $\bar{C}S^2$ und bildet sich immer, wenn Schwefel in einem geschlossenen Gefäss mit lebhaft glühender Kohle in Berührung kommt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet er eine leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die das specifische Gewicht 1,293 besitzt, also schwerer ist als Wasser. Der Schwefelkohlenstoff ist farblos, besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch; doch rührt der unangenehme Geruch des gewöhnlichen, käuflichen Schwefelkohlenstoffs von einer Beimengung von Schwefelwasserstoff her. Man kann ihm desshalb den unangenehmen Geruch nehmen, wenn man ihn mit in Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat schüttelt, durch Decantation trennt und abdestillirt. Dabei bildet der Schwefelwasserstoff Schwefelblei und der unangenehme Geruch verschwindet. Nach CLOEZ nimmt man statt

Bleioxydhydrat besser einige Körnchen Quecksilberchlorid, mit welchem man den Schwefelkohlenstoff schüttelt und von dem man denselben im Wasserbad langsam abdestillirt. Der reine Schwefelkohlenstoff siedet bei 48° C., das specifische Gewicht seines Dampfes ist = 2,66. Die latente Wärme des Schwefelkohlenstoffdampfes ist viel geringer als die des Wasserdampfes, was aus untenstehender Tabelle ersichtlich ist. Aus dieser Thatsache folgt, dass dem Schwefelkohlenstoffdampf zu seiner Verdichtung nur wenig Wärme entzogen zu werden braucht, und dass es sich desshalb empfiehlt, die Gefässe, aus welchen man den Schwefelkohlenstoff abdestillirt, ganz mit schlechten Wärmeleitern zu umgeben, weil sonst eine grosse Menge des Dampfes, ehe er in die Kühlgefässe gelangt, sich verdichtet und in das Destillationsgefäss zurückfliesst.

Tabelle der latenten Wärme des Dampfes verschiedener Flüssigkeiten bei 760 Millimeter Barometerstand.

1. Wasserdampf	636,70	5. Terpentinöldampf	139,15
2. Alkoholdampf	265,50	6. Aetherdampf	109,10
3. Amylalkoholdampf	211,78	7. Schwefelkohlenstoffdampf	96,90
4. Petroleumdampf	194,87		

Aus dieser Tabelle ist z. B. zu ersehen, dass zur Verdichtung des Schwefelkohlenstoffdampfes 6½mal weniger Wärme entzogen zu werden braucht, als zur Verdichtung des Wasserdampfes. Bei seiner Verbrennung entwickelt der Schwefelkohlenstoff eine Wärme gleich 3400 Wärmeeinheiten, die Hälfte weniger als die Holzkohle. Er verbrennt mit schön blauer Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure nach der Gleichung:

$$CS^2 + 6O = CO^2 + 2SO^2$$

oder:

$$\text{CS}^2 + 6\text{O} = \text{CO}^2 + 2\text{SO}^2$$

Bei gewöhnlicher Temperatur (18—22° C.) ist seine Tension so beträchtlich, dass er sich schon entzündet, wenn ein brennender Körper in die Nähe seiner Oberfläche gebracht wird, ohne dass eine Berührung der Flüssigkeit selbst mit dem brennenden Körper stattfindet. Dadurch wird seine Feuergefährlichkeit bedeutend erhöht. Schwefelkohlenstoffdampf mit Luft gemischt, explodirt unter Umständen mit äusserster Heftigkeit. Es ist desshalb mit Gefässen, die Schwefelkohlenstoff enthalten, mit doppelter Vorsicht umzugehen, denn einmal können gefährliche Explosionen eintreten, wodurch die Entzündung noch anderer Partien Schwefelkohlenstoffs veranlasst werden, und dann wer-

den bei der Verbrennung erstickende Gase erzeugt: schweflige Säure, Kohlensäure und der nicht verbrannte Luftrest, der Stickstoff.

In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Terpentinöl und anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Jod, gewöhnlichen Phosphor und krystallinischen Schwefel. Mit Hülfe dieses letzteren wäre es nach PAYEN möglich, das Leuchtgas, indem man es durch ein mit Schwefelstücken gefülltes Filter leitete, von Schwefelkohlenstoff zu befreien. Man hätte dann nur den Schwefelkohlenstoff abzudestilliren, um einerseits den Schwefel von Neuem brauchbar zu machen, andererseits den Schwefelkohlenstoff zu gewinnen.

Wenn man zu Schwefelkohlenstoffdampf Salpetersäure bringt, so scheidet sich unter Bildung eines röthlichen Gases und einer bläulich weissen Flamme Schwefel ab. Ein Theil des Schwefels oxydirt sich aber dabei zu schwefliger Säure. Der Schwefelkohlenstoff verhält sich in gewisser Beziehung wie eine Säure. Er vereinigt sich mit den Sulfüren der Metalle, mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium etc. zu wohlcharacterisirten Salzen. Bringt man flüssigen Schwefelkohlenstoff mit den in Wasser löslichen Basen, den Alkalien und alkalischen Erden zusammen, so tauscht der Schwefelkohlenstoff Schwefel mit dem Sauerstoff der Base um, es bildet sich ein Schwefelmetall, das sich mit noch vorhandenem Schwefelkohlenstoff zu einem Salz vereinigt, und Kohlensäure. Ganz in analoger Weise wirkt der Schwefelkohlenstoff auf die in Wasser nicht löslichen Metalloxyde, wenn über dieselben in glühendem Zustand sein Dampf hinweggeleitet wird.

Von der characteristischen Färbung, die eine Lösung von auch nur ganz geringen Quantitäten Jod in Schwefelkohlenstoff zeigt, macht man zur Nachweisung von Jodverbindungen Gebrauch. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird zu diesem Zwecke mit ungefähr dem zehnten Theil ihres Volumens Schwefelkohlenstoff versetzt, welcher unter der wässrigen Flüssigkeit, oder falls diese schwerer sein sollte, über derselben eine wohlabgegrenzte Schicht bildet. Fügt man dazu einige Tropfen Chlorwasser, durch welches das Jod ausgeschieden wird, und schüttelt um, so löst sich das Jod in dem Schwefelkohlenstoff und bildet nach dem Absitzen eine schöne violettrothe, wenn es nur in ganz geringer Menge vorhanden, eine rosa gefärbte Lösung.

Siedendes Wasser wirkt unter gewöhnlichem Luftdruck nicht zersetzend auf den Schwefelkohlenstoff ein. Diese Thatsache ist von Bedeutung bei der Rectifikation des Schwefelkohlenstoffs und seiner Anwendung im Grossen.

Nascirender Wasserstoff bildet mit Schwefelkohlenstoff nach Girard Schwefelwasserstoff und eine neue Verbindung:

$$CS^2 + 2H = CSH + HS$$

oder:

$$CS^2 + 2H^2 = CH^2S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

Diese neue Verbindung hat nach Girard einen äusserst unangenehmen, penetranten Geruch* und sublimirt bei 150° unzersetzt.

Schwefelwasserstoff löst sich im Schwefelkohlenstoff leicht auf, nach Zeise bildet sich dabei eine lose chemische Verbindung. Löslich in Schwefelkohlenstoff sind zum Theil oder ganz noch die folgenden Stoffe: die Harze, Gummiarten, Balsame, das Erdpech, der Campher, das Wachs, die Fette und Fettsäuren, die Camphersäuren, die Benzoesäure, Zimmtsäure, das Paraffin etc.

Wegen seiner grossen Flüchtigkeit erniedrigt er die Temperatur seiner Umgebung beim Verdampfen sehr bedeutend. Man kann, wenn man ihn unter der Luftpumpe rasch verdampft, eine Temperaturerniedrigung bis auf — 60° erreichen.

2. Fabrikation.

Der Wichtigkeit wegen, die der Schwefelkohlenstoff neuerdings erlangt hat, soll seine Darstellung ausführlich beschrieben werden.

In Laboratorien kann man sich den Schwefelkohlenstoff in dem Fig. 24 abgebildeten Apparat darstellen.

Derselbe besteht aus einer Steingutretorte A mit dem Tubulus B, in welchem ein an beiden Enden offenes Porzellanrohr C mittelst eines Kittes (Thon und Wasser) befestigt ist. Das Rohr kann an seinem oberen Ende durch einen Propfen verschlossen werden. Die Retorte wird bis zum Hals mit Holzkohlenstücken angefüllt, auf einen Ofen E gesetzt und mit einer Allonge F luftdicht verbunden. Diese Allonge mündet in den Liebig'schen Kühler G, welcher durch das Glasrohr J mit der doppelt tubulirten Vorlage K in Verbindung steht. In dem zweiten Tubulus dieser Vorlage ist eine Glasröhre l befestigt, durch welche die nichtcondensirten Gase und Dämpfe entweder direct in's Freie oder in eine gut ziehende Esse geleitet werden.

---

* Ich habe gefunden, dass diese Verbindung (Methylensulfid, Sulfaldehyd der Ameisensäure) einen nur schwachen Geruch besitzt, dass sich aber bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Schwefelkohlenstoff eine beträchtliche Quantität eines äusserst stinkenden Oels bildet, das, den Krystallen des Methylensulfids nur in geringer Menge anhaftend, demselben den penetranten Geruch ertheilt. E.

Sind alle die genannten Apparate luftdicht miteinander verbunden, so erhitzt man die Retorte bis zur hellen Rothgluth, wirft durch C,

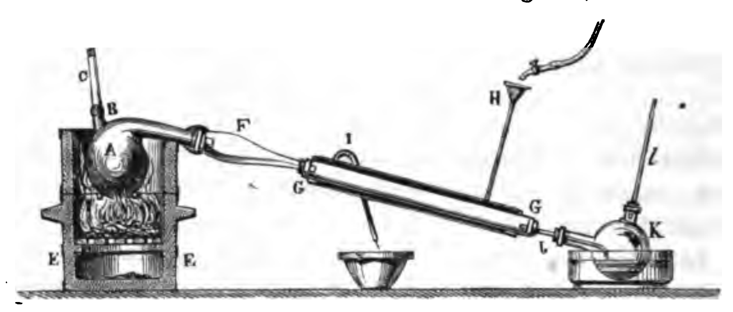


Fig. 24.

ein kleines Cylinderchen Schwefel hinein und verschliesst die Porzellanröhre so rasch als möglich. Nach Verlauf von 2 Minuten wiederholt man das Hineinwerfen des Schwefels und fährt so mit dem Zusatz desselben von 2 zu 2 Minuten fort. An dem Gang der Entwicklung des Schwefelkohlenstoffs, der sich in der Allonge F zeigt, kann man beurtheilen, ob man den Schwefel schnell oder langsam zuzusetzen hat.

Jedesmal wenn der Schwefel in die Retorte fällt, wird er gasförmig und verbindet sich, indem er bei hoher Temperatur mit einem Ueberschuss derselben in Berührung kommt, mit der Kohle zu Schwefelkohlenstoff. Das bei dieser hohen Temperatur rasch entweichende Product reisst immer beträchtliche Mengen Schwefel mit. Die Dämpfe werden zum Theil in der Allonge F, zum Theil in dem Kühler G condensirt und die gebildete Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage K an.

Dabei muss man Sorge tragen, dass das Kühlwasser in dem Liebig'schen Kühler immer wieder durch frisches, kaltes Wasser ersetzt wird. Der Liebig'sche Kühler G besteht aus einer langen Glasröhre, die mittelst zweier Propfen in einer weiteren Blechröhre befestigt ist. Durch die innere Röhre wird der zu condensirende Dampf geleitet, während in dem Zwischenraum zwischen äusserer und innerer Röhre sich das Kühlwasser befindet. Da sich dieses durch die Abkühlung der Dämpfe erwärmt, das warme Wasser aber als specifisch leichter in die Höhe steigt, befindet sich das Abflussrohr J für das Kühlwasser am obersten Theil, während das kalte, frische Wasser durch den Trichter H in den untersten Theil des Kühlers geleitet wird.

Um den Schwefelkohlenstoff, der sich in der Vorlage angesammelt hat, von seinem Schwefel zu befreien, wird er in einer Glasretorte im Wasserbade einer Destillation unterworfen, wobei der Schwefel in der Retorte zurückbleibt. Doch auch dieser Schwefelkohlenstoff ist noch nicht rein. Will man ihn ganz rein haben, so muss er in einer Flasche

zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs noch einige Zeit über Bleioxydhydrat, dann zur Entwässerung über Stücken geschmolzenen Chlorcalciums stehen und nochmals destillirt werden. Statt Chlorcalcium nimmt man zur Entwässerung besser concentrirte Schwefelsäure, von welcher der Schwefelkohlenstoff leicht mittelst eines Scheidetrichters getrennt werden kann.

Mit dem beschriebenen Apparat kann man in einem Tag bequem 1 Liter Schwefelkohlenstoff fabriciren, doch bedient man sich dieser Darstellungsweise nur noch selten, da der Schwefelkohlenstoff in ganz grossem Maasstab fabricirt wird und im Handel billig zu haben ist.

Dieser Industriezweig wurde von Deiss und Jesse Fischer in's Leben gerufen, welchen man sowohl die ersten grösseren Apparate zur Darstellung, als auch viele Vervollkommnungen in der Fabrikation und Verwendung des Schwefelkohlenstoffs zu verdanken hat. Namentlich Deiss hat sich in dieser Beziehung grosse Verdienste erworben.

In welchem Grad dieser Industriezweig sich vervollkommnet hat, ersieht man aus dem Preis des Schwefelkohlenstoffs in den letzten 30 Jahren. 1840 wurde das Kilogramm rectificirten Schwefelkohlenstoffs verkauft zu 50 Fr., 1848 lieferte es Deiss für 8 Fr. und heute wird es zu 50 Centimes verkauft, so dass sein Preis seit 1840 um das Hundertfache heruntergegangen ist.

Die ersten Apparate bestanden aus einzelnen gusseisernen Cylindern, durch welche über glühende Kohlen Schwefeldampf geleitet wurde. Ein Cylinder lieferte täglich etwa 100 Kilogramm Schwefelkohlenstoff.

Man nahm später Thonretorten, die man im Inneren gegen das Entweichen des Schwefelkohlenstoffs durch die Poren mit einer Glasur überzog*, und brachte mehrere dieser Retorten in einem Ofen an. Ein solcher Apparat von Deiss ist Fig. 25 und 26 auf folgender Seite abgebildet.

A ist der Ofen mit 4 Retorten C, welche so eingesetzt sind, dass sie von der Flamme von verschiedenen Seiten umspült werden. Das Innere der Retorten ist durch eine im unteren Theil angebrachte Thonplatte in zwei Theile getheilt, von welchen der obere, grössere mit Holzkohlen durch eine Oeffnung im Deckel gefüllt wird, der untere als Behälter für den Schwefel dient, der durch ein etwas conisches Thon-

* Die Glasur kann man sich darstellen durch Untereinandermischen von 130 Flintglas, 20 Soda, 12 Borsäure Das pulverförmige Gemisch wird mit Wasser angerührt und mittelst eines Pinsels auf die Innenwandungen der Retorte gestrichen.

rohr (5 Centimeter Durchmesser) eingefüllt wird. Die gebildeten Dämpfe gelangen durch D (8 Centimeter Durchmesser) in die Kühlgefässe.

Fig. 25.

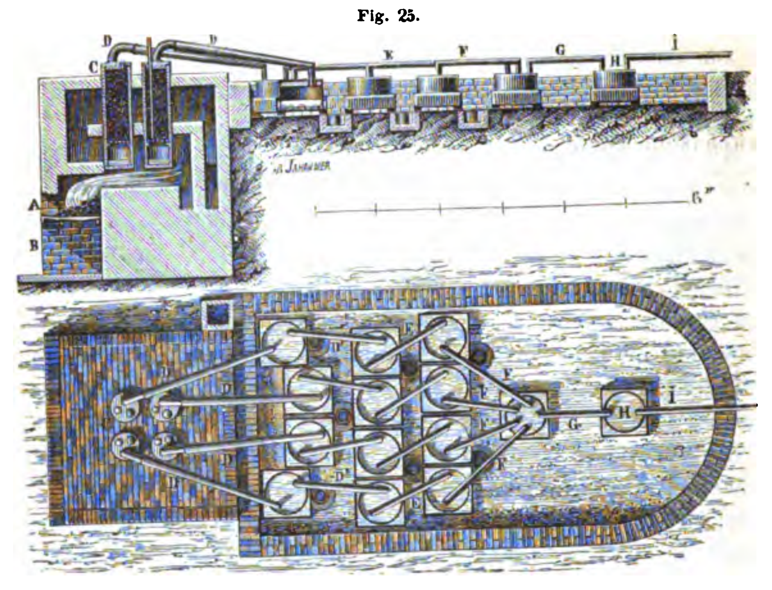


Fig. 26.

Unter Fig. 27 ist ein solches Kühlgefäss, deren bis zu 18 durch Röhren miteinander in Verbindung stehen, im Verticalschnitt abgebildet. Dieselben sind aus Eisen- oder Zinkblech angefertigt und bestehen aus einem Wasserbehälter und einer Glocke (66 Centimeter Durchmesser), deren unterer Theil mit Ausschnitten SS versehen ist und bis zum obersten Theil dieser Ausschnitte in Wasser steht, so dass sich die Glocke unter hydraulischem Verschluss befindet. Durch den Deckel der Glocke führen zwei weite Röhren in das Innere, die eine für die zuströmenden, die andere für die ausströmenden Dämpfe. Der Deckel ist ferner mit einem 10 Centimeter hohen Rand versehen, welcher es ermöglicht, denselben durch aufgegossenes Wasser C abzukühlen. Aus jedem Behälter kann die Flüssigkeit durch einen Heber herausgenommen werden, oder es sind wohl auch sämmtliche Behälter durch Röhren so in Communika-

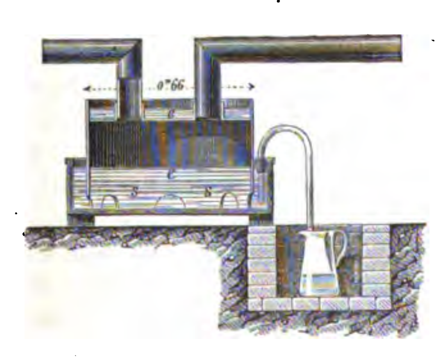


Fig. 27.

tion gesetzt, dass man die Flüssigkeit bloss aus dem letzten Gefäss auszuheben braucht.

Die Fabrikation wird in folgender Weise ausgeführt: man füllt die vier Retorten mit Holzkohlen an, verschliesst die Oeffnung, durch welche die Kohle eingebracht wurde, wieder und erhitzt sie mittelst Steinkohlenfeuerung bis zur hellen Rothgluth. Erst dann giebt man durch das Rohr, welches durch den Deckel der Retorte hindurch bis unter den durchlöcherten Boden führt, den Schwefel in cylindrischen Papierpacketen ein. Es werden von 3 zu 3 Minuten jedesmal 2 Packete zu 156—157 Gramm Schwefel eingefüllt und die obere Oeffnung nach jeder Charge mit einem Thonpropf verschlossen. Die Kohlen werden von 7 zu 7 Stunden erneuert und müssen jedesmal circa $1^3/_4$ Stunden erhitzt werden, bis sie die nöthige Temperatur erlangt haben, damit sie auf die Schwefeldämpfe wirken. Die gebildeten Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs entweichen mit mitgerissenem Schwefeldampf durch die Entbindungsröhren D, gelangen in die erste Reihe der Kühler, wo ein Theil des Schwefelkohlenstoffs und fester Schwefel sich abscheidet, der von Neuem verwendet wird, von da durch D in die zweite, durch E in die dritte Reihe der Kühlgefässe. Später werden die Gase der vier Retorten vereinigt und schliesslich gemeinsam durch einen Schornstein in die Luft oder in Gefässe mit LAMING'scher Mischung (siehe Gasfabrikation im II. Band) geleitet, durch welche der Schwefelwasserstoff zurückgehalten wird.

Der auf diese Weise erhaltene Schwefelkohlenstoff wird durch Rectifikation gereinigt und in Blechbüchsen von 75 Centimeter Höhe und 60 Centimeter Durchmesser in den Handel gebracht. Dieselben haben die Form, wie sie aus Fig. 28 A zu ersehen ist. Oberer und unterer Boden nach einwärts gebogen, im oberen eine Oeffnung, die mittelst Schraube und Hausenblase dicht verschlossen werden und durch deren Oeffnen man mittelst eines Hebers den Schwefelkohlenstoff leicht herausnehmen kann.

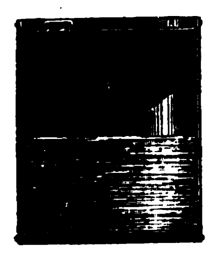


Fig. 28.

Die Kosten berechnen sich für einen Ofen mit vier Retorten, welche während eines ganzen Jahres wöchentlich sechs Tage im Gebrauch sind, in folgender Weise:

	Posten	Fr.		Fr.
	1000 Kil. Schwefel, 100 Kil. à 20 Fr.	200		
	300 „ Holzkohlen zur Füllung der Retorten	40		
Arbeitslohn.	4 Arbeiter bei Tag, 4 „ bei Nacht, 2 „ zum Zerstossen des Schwefels,	44	. . . .	384 Fr.
	4 Kinder zum Vorbereiten des Papiers, 4 „ zum Füllen der Packete,	12		
	Brennmaterial, 40 Hectolit. Kohks à 1 Fr. 20 c.	48	Davon ab für 150 Kilogr. wiedergewonnenen Schwefel	30
	Kosten der Rectification und andere allgemeine Kosten, Zinsen etc.	40		
Die Auslagen betragen demnach				354
Der Werth des Productes = 800 Kilgr. Schwefelkohlenstoff à 50 c. . .				400
Bleibt Reingewinn				46 Fr.

Nimmt man statt Rohschwefel Stangenschwefel, so erhöhen sich die Kosten für die 1000 Kilgr. Schwefel à 24 Fr. um 40 Fr., die Auslagen für Rohmaterial, Arbeit etc. betragen dann . . . . 404 Fr.

Davon gehen ab für wiedergewonnenen Schwefel 36

Die Auslagen betragen demnach . . . . 368 Fr.

Der Werth der 800 Kilgr. Schwefelkohlenstoff à 50 c. 400

Bleibt Reingewinn nur noch . . . . 32 Fr.

Um sich Rechnung abzulegen darüber, wieviel von dem Rohmaterial bei dieser Fabrikationsmethode verloren geht, diene folgende theoretische Betrachtung:

Für die Kohle: 800 Kilgr. Schwefelkohlenstoff enthalten 126,3 Kil. Kohlenstoff, so dass von den 300 Kilgr. angewandter Holzkohle über 170 Kilgr., also über 50 p.C. für die Ausbeute verloren gehen.

Für den Schwefel: 800 Kilgr. Schwefelkohlenstoff enthalten 673,7 Kil. Schwefel, dazu die 150 Kilogr. wiedergewonnenen Schwefel hinzugezählt, macht zusammen 823,7 Kil. Schwefel. Da 1000 Kilgr. angewandt wurden, beträgt der Verlust 176,3 Kilgr. oder 17,63 p.C.

Gérard in Grenelle hat die Apparate zur Gewinnung des Schwefelkohlenstoffs bedeutend verbessert. Ein von ihm verbesserter Apparat ist Fig. 29 abgebildet.

Das Gefäss C, in welchem die Kohlen mit dem Schwefel erhitzt werden, ist aus Gusseisen, von 4 Centimeter Wandstärke, hat ellyptischen Querschnitt (Fig. 30) und ist 1 Meter auf 40 Centimeter weit. Seine Höhe beträgt 2 Meter. Es steht auf einem Gewölbe und wird von dem Feuerraum B aus, von dessen Flammen es umspült wird, er-

hitzt. Nahe dem Boden befindet sich das Ansatzrohr E mit Klappe, durch welches der Schwefel eingefüllt wird. F ist ein gusseisernes,

Fig. 29. Fig. 31.

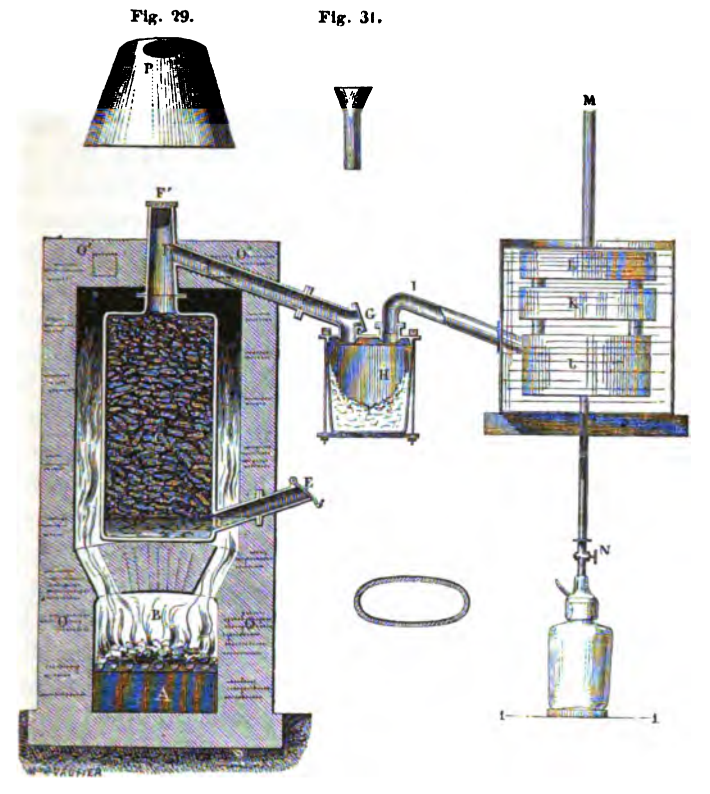


Fig. 30.

nach oben etwas conisch verlaufendes Ansatzrohr, oben durch einen Deckel verschliessbar. Daran schliesst sich ein Blechrohr mit dem verschliessbaren Tubulus G, welches in einen Recipienten H mündet, von welchem aus der Dampf durch das Rohr I in die Condensatoren J, K, L gelangt, welche je durch zwei Röhren miteinander in Verbindung stehen. Auf dem obersten befindet sich das Entbindungsrohr M, durch welches die nichtcondensirten Gase und Dämpfe entweichen können. In dem untersten Gefäss J sammelt sich sämmtlicher in dem Condensator verdichtete Schwefelkohlenstoff an, indem auch der in den oberen Gefässen K und L condensirte durch die Verbindungsröhren herunterfliesst. Er kann durch Oeffnen des Hahns N abgelassen werden.

Die drei cylinderförmigen Condensatoren J, K, L stehen in einem grossen Reservoir von 1 1/2 Meter Höhe und 1 1/2 Meter Durchmesser in kaltem Wasser, welches nach Belieben durch frisches ersetzt werden kann.

Das Gusseisengefäss C wird mittelst eines Trichters (Fig. 31), der bei F aufgesetzt wird, mit 700 Liter zerkleinerten Holzkohlen beschickt, der Deckel aufgekittet und bis zur hellen Rothgluth erhitzt. Hierauf wird der Schwefel nach und nach durch den Ansatz E eingebracht. Sobald er in das glühende Gefäss gelangt, schmilzt er und bildet Dämpfe, welche, indem sie durch die glühenden Kohlen streichen, sich mit denselben zu Schwefelkohlenstoff verbinden. Auch hier wird ein Theil des Schwefeldampfs mit übergerissen; derselbe verdichtet sich aber zum grössten Theil in dem vorgelegten Gefäss H, aus welchem er leicht herausgenommen werden kann, während der leichter flüchtige Schwefelkohlenstoff durch die Röhre I in die Condensatoren entweicht.

Der Zusatz des Schwefels findet während 10 Stunden des Tages statt und wird er von 3 zu 3 Minuten in Partien von 1 Kilogr. und 375 Gramm eingebracht. Während der Nacht wird, um den Schwefel vollständig zu verflüchtigen, weiter geheizt. Den Rückstand an Kohlen lässt man des anderen Morgens bei Beginn einer neuen Charge in dem Gefäss. Man unterbricht dann die Verbindung zwischen dem Entwicklungsgefäss und dem Recipienten H, indem man den Tubulus G öffnet und einen Propfen feuchter Leinwand einstopft. Das Gefäss C wird dann wieder mit Kohlen gefüllt, wobei die allenfalls noch sich bildenden Schwefelkohlenstoffdämpfe durch den Schornstein P entweichen, der Recipient H wird entleert, wieder mit C in Verbindung gesetzt, G geschlossen und die Kohlen hierauf von Neuem in's Glühen gebracht etc.

Man kann mit diesem Apparat in 24 Stunden 200 Liter = 258 Kilogramm Schwefelkohlenstoff erhalten, wozu 217 Kilogramm Schwefel und 41 Kilogramm Kohlenstoff nöthig wären, aber 240 Kilogramm Schwefel und 110 Kilogramm Holzkohle verbraucht werden.

Gérard umgiebt die gusseisernen Gefässe neuerdings mit einer Backsteinverkleidung, wodurch dieselben eine Dauer von 2—3 Monaten erlangen, während sie vorher höchstens ½ Monat aushielten.

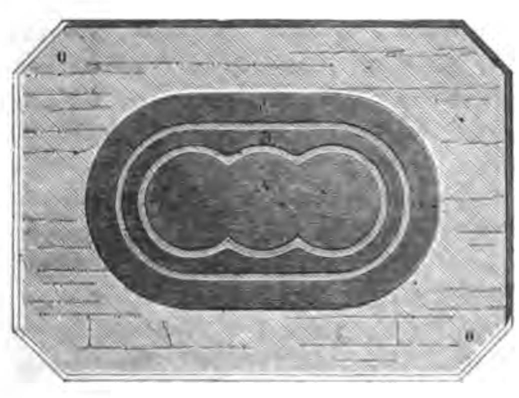


Fig. 32.

Fig. 32 giebt einen Querschnitt der neuen Einrichtung des Gérard'schen Entwicklungsgefässes. A ist das gusseiserne Gefäss, in welchem die Kohlen

erhitzt werden, zweimal eingebogen, um die Wärme abgebende Oberfläche zu vergrössern, B Backsteinumhüllung, C Feuerraum, in welchem die Flamme circulirt, O Mauerwerk des Ofens.

8. Reinigung des rohen Schwefelkohlenstoffs.

Die Reinigung des rohen Schwefelkohlenstoffs, der namentlich durch beträchtliche Mengen Schwefel verunreinigt ist, kann ausgeführt werden in einer Blase B (Fig. 33) aus Zinkblech. Das Destillirgefäss steht in einem Kessel, der mit Wasser gefüllt ist und welches erwärmt wird, so dass der Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade destillirt. Die Dämpfe desselben werden durch ein weites Rohr in das Schlangenkühlrohr E geleitet, welches in einem grossen Gefäss DD in kaltem Wasser steht und aus welchem bei E′ der flüssige Schwefelkohlenstoff abfliesst und aufgesammelt wird.

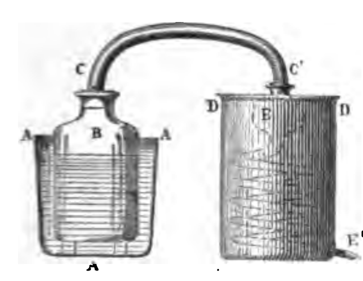


Fig. 33.

Deiss rectificirt seinen Schwefelkohlenstoff aus grossen Kesseln mit flachem Boden, die eine Länge von 3 Meter, eine Breite von 2 Meter und eine Höhe von 1 Meter besitzen, und auf welchen sich ein gewölbter Deckel befindet. Dieser letztere ist, damit sich an demselben möglichst wenig Schwefelkohlenstoff condensirt und wieder in den Kessel zurückfällt, von aussen durch einen schlechten Wärmeleiter geschützt. Der Kessel wird auf einmal mit 5000 Kilogramm Schwefelkohlenstoff gefüllt. An seinem oberen Theil befindet sich ein Mannloch und sechs Entbindungsröhren, welche in sechs Kühler mit senkrechtem Kühlrohr münden. Auf dem Boden des Kessels liegen zwei Schlangenröhren, in welche beide Wasserdampf geleitet werden kann. Mit dem ersteren wird, indem man durch dasselbe Wasserdampf hindurchgehen lässt, der Schwefelkohlenstoff auf 48° C., seine Siedetemperatur, erhitzt. Die Destillation der oben angegebenen Menge dauert 3—4 Tage. 100 Kilogramm Wasserdampf reichen mit der Wärme, die sie bei ihrer Verdichtung abgeben, hin, um 650 Kilogramm Schwefelkohlenstoff zum Sieden zu bringen. Indem man die Producte, die in den verschiedenen Stadien der Destillation übergehen, getrennt aufsammelt, kann man Schwefelkohlenstoff für verschiedene Zwecke und von mehr oder weniger hohem Grad der Reinheit erhalten. Die zuerst übergehenden Partien enthalten die leicht flüchtigen, besonders die riechenden Bestandtheile, Schwefelwasserstoff etc.; hierauf folgt eine Partie, welche besonders

rein ist, während die letzte Partie durch ihren zunehmenden Gehalt an Schwefel wieder unreiner wird. Um die letzten Reste überzutreiben, lässt man aus dem zweiten Schlangenrohr heissen Wasserdampf direct in den Kessel einströmen. Indem dadurch der Kessel sehr heiss wird, geht mit den Wasserdämpfen der letzte Rest des Schwefelkohlenstoffs mit über, condensirt sich in den Kühlgefässen und setzt sich als schwerere Schicht unter dem ebenfalls condensirten Wasser ab.

Nachdem die Destillation beendigt ist, steigt ein Arbeiter durch das Mannloch in den gut ventilirten Kessel und holt die Schwefelrückstände heraus.

Im Wesentlichen hat dieser Apparat dieselbe Einrichtung wie der zur Extraction der Oele, welcher unter Fig. 36 u. 37 abgebildet ist.

Um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, kann man in den Kessel etwas Natronlauge geben, durch welche derselbe gebunden wird.

In dem BONIÈRES'schen Apparat wird der Schwefelkohlenstoff aus einem grossen Behälter zuerst in eine von aussen durch Dampf erhitzte Blase, in der sich concentrirte Natronlauge befindet, gefüllt, von da in ein zweites, drittes, viertes und fünftes, ebensolches Destillirgefäss theils mit alkalischen Flüssigkeiten, theils mit Lösungen von Blei-, Kupfer- und Eisensalzen gefüllt, überdestillirt und schliesslich in einem Schlangenkühler verdichtet*.

MILLON hat sich ein Verfahren patentiren lassen**, nach welchem der Schwefelkohlenstoff mit der Hälfte seines Volumens Kalkmilch gemischt und nachher sorgfältig destillirt wird.

4. Aufbewahrung.

Bei der Darstellung, Aufbewahrung und Anwendung des Schwefelkohlenstoffs muss die grösste Vorsicht angewendet werden, denn es kann sich schon bei gewöhnlicher Temperatur soviel verflüchtigen, dass die Luft in der Umgebung irrespirabel und der Gesundheit schädlich wird. Dieser Schwefelkohlenstoffdampf ist, wie schon früher erwähnt, sehr leicht entzündlich, und eine Entzündung ist desshalb um so gefährlicher, weil bei der Verbrennung drei irrespirable Gase entstehen: Kohlensäure, schweflige Säure und, als Rest der unverbrannten Luft, Stickstoff.

Die Räume, in welchen der Schwefelkohlenstoff aufbewahrt und in welchen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, müssen desshalb isolirt

---

* MUSPRATT-STOHMANN, 2. Aufl., 4. Bd., S. 1299. DINGLER's Journal Bd. 156, S. 443.

** WAGNER's Jahresbericht f. 1868, S. 197. Polyt. Centralblatt 1868, S. 1125. Bulletin d. l. soc. chim. Tom. X, S. 317.

von anderen Gebäuden liegen und sehr gut ventilirt sein. Die Gefässe, in welchen derselbe aufbewahrt wird, seien ziemlich gross und so aufgestellt, dass sie weder umgestossen, noch zerschlagen werden können.

Fig. 34 ist der von Gérard eingeführte Behälter abgebildet. Derselbe ist cylinderförmig, aus Zinkblech und kann bis zu 100 Liter Inhalt haben. Solcher Behälter stellt man eine Anzahl von 10, 20, 30 und noch mehr auf ein Holzgestell 1 Meter über dem Boden auf. Jeder hat auf dem Boden eine cylindrische Vertiefung, in welcher die Röhre BB mündet. Diese Röhre hat oben einen nach aussen umgebogenen Rand, durch welchen dieselbe an dem Ansatz auf dem Deckel des Behälters festgehalten wird. Die Füllung des Behälters geschieht leicht in der Weise, dass man durch einen Trichter, der auf die Röhre BB passt, den Schwefelkohlenstoff eingiesst, während die Luft durch den geöffneten Hahn c entweicht. Nach der Füllung schliesst man diesen Hahn, giebt eine dünne Schicht Wasser über den Schwefelkohlenstoff, um seine Verdunstung zu verhindern, und verschliesst die Mündung der Röhre B.

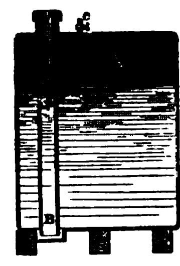


Fig. 34.

Wenn man Schwefelkohlenstoff aus diesem Behälter herausnehmen will, taucht man mit einem Heber (Fig. 35) in die Röhre B', öffnet dessen Hahn F und lässt ein beliebiges Quantum Schwefelkohlenstoff in das untergestellte Gefäss ausfliessen. Ein einziger Heber reicht für sämmtliche Gefässe hin.

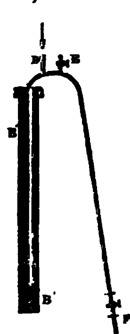


Fig. 35.

5. Anwendung.

Der niedrige Preis des Schwefelkohlenstoffs hat es in neuerer Zeit ermöglicht, denselben für eine Reihe von Zwecken im Grossen zu verwenden.

So hat man ihn neuerdings verwendet zum Ausziehen der fetten Oele aus Oelsaamen und Pressrückständen, aus welchen durch weiteres Pressen keine Ausbeute mehr zu erzielen war. Ferner zum Entfetten der Wolle, namentlich der Schaafwolle, die beträchtliche Mengen von Fett enthält, das bisher ganz verloren ging. In noch grösserem Maassstab wird er aber verwendet zum Vulkanisiren des Kautschuks, zur Herstellung von Kautschukplatten, aus welchen wiederum eine Menge von Gegenständen: wasserdichte Kleidungsstücke etc. hergestellt werden. Ferner zur Reinigung des Paraffins, zur Gewinnung des Schwefels aus schwefelarmen Erden, zur Herstellung eines Kautschukkitts und Kautschuklacks (Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff), zur Füllung von Glas-

prismen wegen seiner stark lichtbrechenden Eigenschaft, als Ratten- und Insektengift, ferner bei der Darstellung von Aluminium, verschiedener Farbstoffe, Rhodanammonium und anderen Präparaten, bei der galvanischen Versilberung etc. etc.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass man neuerdings versucht hat, das Wasser in Dampfkesseln durch Schwefelkohlenstoff, der zu seiner Umwandlung in Dampf viel weniger Wärme verbraucht, zu ersetzen*. Auf der Pariser Ausstellung war ein derartiger Apparat ausgestellt.

* Siehe MUSPRAT-STOHMANN, 2. Aufl., Bd. 4, S. 1308. DINGLER's Journal Bd. 148, S. 275.

Extraction der fetten Oele.

Der Schwefelkohlenstoff wurde zum Zweck der Gewinnung der fetten Oele, Fettsäuren etc. aus Saamen, Oelkuchen und andern Rückständen zuerst von Deiss angewendet und seitdem hat diese Verwendung des Schwefelkohlenstoffs immer grössere Dimensionen angenommen.

In Folgendem ist eine Zusammenstellung derjenigen Materialien gegeben, welche man mittelst Schwefelkohlenstoff auf Fette, fette Oele oder Fettsäuren verarbeiten kann, weiter unten folgt die Beschreibung der Apparate.

I. Die dunkelgefärbten, theerartigen Rückstände, welche aus den Stearinsäurefabriken kommen und von der sogenannten „Verseifung“ mit Schwefelsäure herrühren. Aus denselben kann man mittelst des Schwefelkohlenstoffs in dem weiter unten beschriebenen Apparat noch 18—20 p.C. Fettsäure ausziehen, welche früher fast ganz verloren gingen. Diese Rückstände müssen, um die Filtration des Gelösten zu erleichtern, mit Sägespähnen gemischt werden.

II. Die dunkelbraune Wagenschmiere, welche an den Achsen der Wagen etc. herausquillt und fest wird. Diese Abfälle werden zur Abscheidung der Fettsäuren zuerst mit Schwefelsäure behandelt, gewaschen und getrocknet.

III. Das Werrig und die Lappen, welche zum Reinigen, zum Einschmieren und Einfetten von Maschinentheilen gedient haben. Dieselben sind hinreichend durchdringlich, um direct, ohne Zusatz von Sägespähnen mit Schwefelkohlenstoff behandelt werden zu können. Diese Behandlung der Lappen etc. mit Schwefelkohlenstoff hat einen dreifachen Vortheil: Gewinnung von Fett oder Fettsäuren, Reinigung der Lappen, so dass sie von Neuem gebraucht werden können, und Beseitigung der grossen Feuergefahr, die dadurch entsteht, dass die mit fettigen Substanzen imprägnirten Lappen etc. auf grosse Haufen in einer Ecke der Arbeitsräume aufgehäuft werden.

IV. Die ausgewaschenen und ausgepressten Rückstände, welche bei der Zubereitung des Bienenwachses abfallen und welche früher als Düngermittel, 100 Kilogramm für nur 18—20 Fr., verkauft wurden.

Wenn man dieselben mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so extrahirt man daraus einmal ein gelbes Wachs, welches für viele Zwecke noch sehr brauchbar ist, und dann gewinnt auch der Rückstand, welcher nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff bleibt, als Düngermittel an Werth.

V. Die Sägespähne, welche zur Filtration des Oels der verschiedenen Saamen nach der Reinigung derselben mit Schwefelsäure gedient haben, geben an Schwefelkohlenstoff, auch wenn sie möglichst ausgepresst worden sind, immer noch 15—18 p.C. Oel ab.

VI. Der schmutzige Bodensatz, der sich bei Behandlung der Oele mit Schwefelsäure bildet, enthält noch 50 p.C. Oel, welches mit Schwefelkohlenstoff extrahirt werden kann, nachdem der Bodensatz zur Zersetzung der Sulfofettsäuren mit siedendem Wasser behandelt, getrocknet und mit Sägespähnen vermischt worden ist.

VII. Die Knochen aus Schlächtereien, Küchen etc., die auf Beinschwarz verarbeitet werden und aus welchen nach der gewöhnlichen Art der Verarbeitung 7 p.C. Fett als Nebenproduct gewonnen werden, geben bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff 10—12 p.C. Fett. (Siehe weiter unten die speciellen Einrichtungen zum Zweck ihrer Extraction im Deiss'schen Apparat.)

VIII. Die Pressrückstände der verschiedensten Oelsaamen (Raps, Sesam, Nelke, Flachs etc.), falls sie nicht mit Vortheil zur Fütterung und Mästung verwendet werden können. In allen Fällen müssen diese Oelkuchen, ehe man sie der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff unterwirft, bis zu halbnussgrossen Stücken zerkleinert werden, weil sonst das Lösungsmittel nicht bis in die innersten Theile eindringen kann. Die dabei erhaltenen Rückstände eignen sich weniger als Viehfutter, geben dagegen ein werthvolles Düngermittel ab.

IX. Die Presslinge (Grieben), welche man erhält beim Ausschmelzen und Auspressen des geschmolzenen rohen Talges aus den verschiedenen in Würfel geschnittenen Thierfetten.

X. Die Presslinge der Cacaomasse, welche durch weitere Pressung fast nichts mehr abgeben. Aus denselben lässt sich durch Schwefelkohlenstoff noch eine beträchtliche Quantität Cacaobutter extrahiren.

XI. Die Oliven-Presslinge von der Darstellung des Olivenöls. Dieselben kommen in zwei Sorten vor, je nach der Art und Weise, in welcher man die Pressung ausgeführt hat.

Sanza nennt man die blos zerquetschten und gepressten Rückstände der Oliven. Sie enthalten ausser dem Mark des Fleisches die Kerne, welche das Gewicht und Volumen der Masse vermehren, ohne für die weitere Verarbeitung derselben von Werth zu sein.

Buccia sind Presslinge, die aus Sanza in folgender Weise bereitet sind. Letztere werden mit Wasser kurze Zeit gekocht, so dass sich die Kerne ablösen und zu Boden setzen, während das Fleisch der Früchte in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Diese wird abgehoben, auf ein Sieb gegeben und der Rückstand abgepresst. Obgleich durch die Pressung mit dem Wasser etwas Oel ausgepresst wird, sind diese letzteren Presslinge (Buccia) reicher an Oel als die ersteren (Sanza), was daher rührt, dass sie die Kerne, welche das Gewicht bedeutend erhöhen, nicht mehr enthalten. Diese ölreichen Presslinge werden in Italien als Brennmaterial, namentlich aber, da sie eine sehr starke Flamme geben, zu Freudenfeuern etc. benützt. Der Preis derselben ist aus diesem Grunde so hoch, dass es, obgleich der Oelgehalt 22—25 p.C., oft sogar (Calabresische) 28 p.C. beträgt, schwer hält, grössere Partien zu einem für ihre Verarbeitung hinreichend billigen Preis zu erhalten.

Es hat desshalb Deiss für die Firma Daninos & Cie. in Pisa einen Apparat von besonders grossen Dimensionen construirt, welcher es erlaubt, Sanza, welche nur 12 p.C. Oel enthält, mit Vortheil zu verarbeiten. Das Extractionsgefäss dieses Apparates hat eine Capacität von 21 Kubikmeter und fasst 12500 Kilogramm Sanza. Die zwei Apparate, welche zusammen 25000 Kilogramm enthalten, geben in 30 Stunden 2500—2700 Kilogramm Oel.

Für gewöhnlich sind viel kleinere Extractionsapparate im Gebrauch.

In Folgendem ist ein Deiss'scher Apparat beschrieben. A ein gemauerter, cementirter Behälter mit Mannloch, welches für gewöhnlich geschlossen ist. In diesem Behälter mündet das gemeinsame Rohr J des Kühlapparates und das Rohr h′ der Pumpen hh. Die Länge dieses Behälters beträgt 6 Meter 60 Centimeter, seine Breite 2 Meter und seine Tiefe 1 Meter 80 Centimeter. Derselbe ist bis zu der Höhe, zu der er mit Schwefelkohlenstoff und Wasser gefüllt wird, mit Blei ausgeschlagen.

Bei dem Apparat, der zu Pantin bei Paris von Deiss aufgestellt ist, sind Behälter und Wandungen des Kühlapparates aus Eisenblech. Der Boden und die Seitenwände des Extractionsapparates dagegen, in welchem möglicherweise saure Rückstände aus den Stearinfabriken etc. mit Schwefelkohlenstoff behandelt werden, sind aus Blei und nur der Deckel ist aus Eisenblech angefertigt.

B ist der Extractionsapparat mit gewölbtem Eisenblechdeckel, der auf den umgebogenen Rand des Extractors so fest aufgeschraubt ist, dass er hermetisch schliesst. Das Extractionsgefäss kann 21000 Liter fassen und mit 12500 Kilogramm Sanza beschickt werden. In einer

Höhe von 15 Centimeter über dem Boden desselben befindet sich ein durchlöcherter Boden dd, der nach Belieben herausgenommen werden



Fig. 36.

Fig. 37.

kann. In dem Zwischenraum zwischen dem untersten Boden und dem Siebboden ist ein durchlöchertes Schlangenrohr angebracht, durch welches Wasserdampf geleitet werden kann. Im oberen Theil dieses Extractors ist ein zweiter, ebenfalls beweglicher, durchlöcherter Siebboden d'd'. Ueber demselben seitlich 2 Röhren, welche den Extractor direct mit dem Destillationsgefäss D in Verbindung setzen und durch welche

der mehr oder weniger mit Oel beladene Schwefelkohlenstoff nach D fliesst, sowie sich das Niveau über den oberen Siebboden erhebt.

Unmittelbar unter dem Deckel des Extractionsgefässes sind in einer Höhe neun Röhren ee, welche an diesem Ende 20 Centimeter weit sind, am anderen sich auf 15 Centimeter Weite verjüngen und durch welche die Dämpfe in den Schlangenrohr-Kühler geleitet werden. An den beiden Enden des Extractors münden zwischen Boden und durchlöchertem Boden zwei Röhren, welche mit den Pumpen hh in Verbindung stehen. Durch diese wird der Schwefelkohlenstoff aus A ausgepumpt und von unten nach oben in den Extractor B gedrückt. Am Boden von B ist ferner ein Rohr bb′ angebracht, durch welches beim Oeffnen eines Hahns der gesammte flüssige Inhalt von B nach A fliesst. Zwei andere Röhren sind an den Enden und am Boden des Extractors zu dem Zweck angebracht, um durch dieselben das zum Waschen oder Ausdämpfen des Apparates gebrauchte Wasser abfliessen lassen zu können. Parallel mit diesem Extractor ist ein grosses Destillationsgefäss D aufgestellt, welches 3 Meter 50 Centimeter lang, 1 Meter 65 Centimeter breit und, ohne die Wölbung des Deckels, 40 Centimeter hoch ist. Dasselbe fasst bei halber Füllung ungefähr 1800 Liter. Während der ganzen Dauer der Operation nimmt es durch zwei Röhren den Schwefelkohlenstoff auf, der, nachdem er die Masse in B macerirt hat, über den oberen Siebboden tritt. In diesem Destillationskessel wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, seine Dämpfe gehen durch neun Röhren e′e in dieselben Schlangenröhren, wie die Röhren e e aus B, so dass in diesen Kühlern sämmtlicher Schwefelkohlenstoff, der in dem Apparat verdampft, wieder condensirt wird und nach dem Reservoir A abfliesst, von wo er durch die Pumpen hh wieder nach B gehoben werden kann. Damit er in dem Reservoir weniger verdampft, bedeckt man denselben in A mit einer Schicht Wasser.

Die Erhitzung der Flüssigkeit im Destillationsgefäss D geschieht durch zwei mehrfach gewundene Röhren, welche auf dem Boden desselben liegen und durch welche aus der gemeinsamen Röhre f-Dampf geleitet werden kann, so, dass das Condensationswasser wieder in den Dampfkessel zurückfliesst. Durch zwei andere Röhren kann man den Dampf direct in den Destillationskessel eintreten lassen.

Die in diesem Apparate auszuführenden Operationen sind folgende. Man beginnt damit, den Deckel des Extractors B und den oberen Siebboden, bestehend aus mehreren durchlöcherten Blechplatten, abzuheben und dann die getrockneten, zerkleinerten Olivenpresslinge einzufüllen, so dass nach Auflegen der Blechplatten dd gerade der Zwischenraum zwischen den beiden durchlöcherten Boden dd und d′d′ ausgefüllt

ist. Der Deckel wird auf dem Extractor befestigt, so dass er hermetisch schliesst. Alsdann wird der Schwefelkohlenstoff aus dem Reservoir A mittelst der Pumpen hh nach dem Extractor B gepresst und durchdringt die Masse von unten nach oben, indem er dabei specifisch immer leichter und leichter wird, denn das Oel, mit welchem er sich mischt, hat nur das specifische Gewicht etwa = 0,900, während der Schwefelkohlenstoff das specifische Gewicht 1,293 besitzt. Aus diesem Macerirgefäss fliesst er dann durch zwei Röhren in einem continuirlichen Strom in das Destillationsgefäss. Hier wird durch Einströmenlassen des Wasserdampfs in die auf dem Boden liegenden Heizröhren der Schwefelkohlenstoff verdampft, geht durch e′e′ in den Kühler und fliesst nach A zurück. Um das Oel von den letzten Resten des Schwefelkohlenstoffs zu befreien, leitet man am Ende der Operation durch die anderen auf dem Boden des Kessels liegenden, durchlöcherten Röhren eine Zeit lang heisse Wasserdämpfe hindurch, welche den Schwefelkohlenstoff vollständig mit sich fortreissen.

Den Punkt, wann die Masse erschöpft ist, erkennt man an der Dauer der Filtration oder dadurch, dass man in die Röhren, welche die Flüssigkeit von dem Macerationsgefäss in das Destillationsgefäss führen, je ein Stück einer Glasröhre einsetzt, durch welche man die Färbung des Schwefelkohlenstoffs beobachten und danach beurtheilen kann, ob noch etwas macerirt wird oder nicht. Denn wenn auch das reine Oel an und für sich farblos ist, so werden doch immer mit demselben durch den Schwefelkohlenstoff eine Reihe anderer gefärbter Substanzen macerirt, die einen Anhaltspunkt dafür abgeben, ob auch noch Oel extrahirt wird. Sowie der durchfliessende Schwefelkohlenstoff nicht mehr braun gefärbt, sondern farblos erscheint, ist die Masse als erschöpft zu betrachten. Man öffnet dann den Hahn von b und lässt durch diese Röhre den flüssigen Inhalt aus dem Macerirgefäss in das Reservoir zurückfliessen. Sollte dieser Schwefelkohlenstoff auch noch etwas Oel enthalten, so ist dasselbe nicht verloren, denn es gelangt ja mit dem Schwefelkohlenstoff bei späteren Chargen wieder nach B und von da in den Destillirkessel.

Nachdem diese Operation beendigt ist, lässt man durch das mit feinen Löchern versehene Schlangenrohr, das sich zwischen Boden und dem unteren Siebboden des Extractors befindet, heissen Wasserdampf einströmen. Durch diesen wird die ganze Masse sehr bald auf 100° gebracht, der noch an und in derselben haftende Schwefelkohlenstoff wird verflüchtigt und geht mit den überschüssigen Wasserdämpfen in den Kühler, worin er sich condensirt und mit dem ebenfalls condensirten Wasser in das Reservoir A zurückfliesst. Hier scheiden sich die

beiden Flüssigkeiten, indem das Wasser als specifisch leichter und in Schwefelkohlenstoff unlöslich, sich als eine Schicht (ebenso wie Oel über Wasser) über letzterem ablagert.

Das Aufsteigen des Schwefelkohlenstoffs in das Macerirgefäss, bis dieses gefüllt ist, dauert 8 Stunden, die Maceration selbst 4 Stunden, das Zurückfliessen des Schwefelkohlenstoffs in das Reservoir 2 Stunden und das Dämpfen des Oels, um es vom Schwefelkohlenstoff zu befreien, 8—12 Stunden.

Nachdem die Olivenrückstände ausgedämpft worden sind, wird der Hahn einer Röhre am Boden des Gefässes geöffnet, damit das Condensationswasser abfliessen kann, der Deckel und der obere Siebboden werden herausgenommen und die Olivenrückstände zum Trocknen an der Luft ausgebreitet.

Wenn man mit zwei Apparaten von obigen Dimensionen arbeitet, so erhält man aus 25000 Kilogramm Sanza in 30 Stunden ungefähr 2500 Kilogramm Oel. Die Olivenrückstände aus dem Macerirgefäss werden in Pisa angewendet zur Heizung des Dampfkessels, welcher den Dampf für den ganzen Apparat liefert. Wendet man statt Sanza die Presslinge, welche Buccia genannt werden, an, so erhält man fast das Doppelte an Ausbeute.

Das erste Product, das man nach diesem Verfahren erhält, wird mit Vortheil zur Fabrikation einer ausgezeichneten Natronseife verwendet, welche als Zeichen ihrer Aechtheit eine eigenthümliche grünliche Färbung hat. Dieser Industriezweig wäre nicht bloss im nördlichen Italien, wo sich in Pisa eine Fabrik befindet, an seinem Platze, denn auch in Unteritalien, in Calabrien etc., in Algier, Spanien und im südlichen Frankreich gehen jährlich grosse Massen dieser Presslinge so gut wie verloren, die noch mit Vortheil extrahirt werden könnten.

Die Entfettung der Knochen, welche jetzt noch meistens blos durch Dämpfen derselben in geschlossenen Gefässen mit Wasser ausgeführt wird und wobei sehr viel Fett in denselben bleibt, wird mit weit grösserem Vortheil mittelst Schwefelkohlenstoff ausgeführt.

Die Behandlung der Knochen in dem Apparat muss jedoch bei etwas erhöhter Temperatur, bei 40° C. vorgenommen werden, was leicht dadurch zu erreichen ist, dass man in dem Macerationsgefäss ein Schlangenrohr anbringt, durch welches heisses Wasser oder Dampf geleitet werden kann.

Die Knochen, aus welchen mit Schwefelkohlenstoff das Fett macerirt worden ist, eignen sich noch sehr gut zur Verarbeitung auf Knochenkohlen, während sie in den Leimsiedereien nicht zu brauchen sind, weil durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs im Verein mit

Wasser bei 100° C. eine Zersetzung der organischen Substanz eintritt, in Folge deren der Leim bröcklig wird.

Diese Einwirkung scheint ähnlicher Art zu sein wie die, welche die Wolle erleidet, wenn man sie zur Entfettung auf die vorhin beschriebene Art und Weise mit Schwefelkohlenstoff behandelt. MOISON hat, um diesen Nachtheil zu beseitigen, einen Apparat construirt, in welchem es vermieden ist, die Wolle bei der hohen Temperatur von 100° C. mit Wasserdampf und Schwefelkohlenstoff in Berührung zu bringen.

Entfettung der Wolle durch Schwefelkohlenstoff. In Folgendem ist der Apparat beschrieben, wie er zur Entfettung der Wolle von MOISON und JÉRÔME bei Mouy (Oise-Departement) in Anwendung gebracht worden.

A (Fig. 38) ist ein grosses, cylindrisches Gefäss aus Eisenblech mit doppelten Wandungen, zwischen welchen warmes Wasser in Circulation gesetzt und welches mittelst eines Deckels hermetisch verschlossen werden kann. Einige Centimeter über dem Boden ist ein Siebboden angebracht, auf welchen die Wolle zum Zweck der Entfettung gegeben wird. Auf dieselbe kann von oben eine durchlöcherte Platte mittelst Schraubenstangen angepresst werden. Eine Pumpe C dient dazu, den Schwefelkohlenstoff aus dem Reservoir D zu heben und in

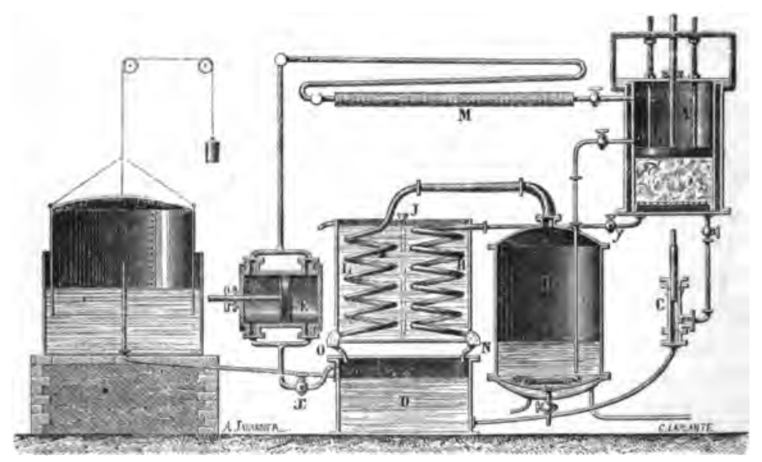


Fig. 38.

den Cylinder A unter den Siebboden zu drücken. Ungefähr in der Mitte des Macerationsgefässes ist eine Röhre angebracht, durch welche das in Schwefelkohlenstoff gelöste Fett in das Destillationsgefäss B fliesst, welches durch ein am Boden angebrachtes Schlangenrohr erhitzt wird. An der tiefsten Stelle des Bodens befindet sich ein Hahn, durch den

man das von Schwefelkohlenstoff befreite Fett ablassen kann. Zwischen dem ersten Schlangenrohr befindet sich ein zweites durchlöchertes, welches dazu dient, heissen Wasserdampf direct in das Fett treten lassen zu können, um es von den letzten Resten des Schwefelkohlenstoffs zu befreien.

Ein Schlangenkühlrohr L, welches in dem Behälter J steht, nimmt die Dämpfe aus dem Destillirgefäss B auf und lässt den condensirten Schwefelkohlenstoff in das Reservoir D abfliessen. Durch die Pumpe E wird die Luft aus D ausgepumpt und durch ein mehrfach gebogenes Rohr wieder nach A gedrückt. Der letzte Theil dieser Röhre ist mit einer weiten Umhüllung M umgeben, durch welche zur Erwärmung der hindurchgehenden Luft Wasser von 70° C. geleitet wird. Indem diese erwärmte Luft nach beendigter Operation durch die noch mit Schwefelkohlenstoff benetzte Wolle hindurchgedrückt wird, reisst sie die letzten Reste desselben mit sich fort und führt sie durch eine am Boden des Macerirgefässes angebrachte Röhre in den Schlangenkühler H, wo die Dämpfe sich verdichten und ebenfalls in das allgemeine Reservoir D abfliessen. Mit dem ganzen Apparat communicirt das Innere eines Gasometers G, der durch ein Gegengewicht im Gleichgewicht erhalten wird. Derselbe dient dazu, den Druck im Inneren des Apparates so zu reguliren, dass aussen und innen immer ziemlich derselbe Druck herrscht. In der Verbindungsröhre des Macerirgefässes A mit dem Destillationsgefäss B befinden sich, ebenso wie an den Enden der beiden Schlangenkühlröhren bei O und N Glaseinsätze, mittelst welcher man resp. die Färbung der Flüssigkeit, die von A nach B fliesst, oder den Gang der ganzen Destillation beobachten kann. In der Nähe eines jeden dieser Einsätze befindet sich ein kleiner Hahn, durch welchen man eine kleine Partie der Flüssigkeit als Probe herausnehmen kann, um dieselbe, indem man sie auf einem Uhrglas verdunsten lässt, zu prüfen, ob sie noch einen Fettrückstand hinterlässt, d. h. ob sich noch etwas darin auflöst.

Die Hähne x, zwischen Reservoir D und Aspirator E, und y, zwischen Macerirgefäss A und Schlangenkühlrohr H, haben doppelte Durchbohrung, so dass man durch dieselben beliebig die genannten Theile des Apparates in Communication setzen oder mittelst des Aspirators E bei x Luft einsaugen, durch den Apparat pressen und bei y wieder austreten lassen kann.

Der Macerircylinder A wird mit 100 Kilogramm Wolle beschickt, die Pressplatte soweit heruntergeschraubt, dass die Wolle auf mindestens die Hälfte ihres Volumens zusammengedrückt wird. Hierauf setzt man die Pumpe C in Bewegung und füllt das Macerirgefäss allmälig

mit Schwefelkohlenstoff an. Dieser tritt unter dem Siebboden ein, durchdringt die Wolle allmälig nach oben, dringt durch die Löcher der Pressplatte und fliesst endlich in das Destillirgefäss B. Man lässt den Schwefelkohlenstoff so lange durch die Wolle hindurchfiltriren, bis der abfliessende Schwefelkohlenstoff, durch das eingesetzte Glasrohr betrachtet, farblos erscheint und bis eine von dem Probehahn herausgenommene kleine Probe nach dem Verdunsten keinen Rückstand von Fett mehr zeigt.

In dem Maasse, als der das Fett gelöst enthaltende Schwefelkohlenstoff in das Destillirgefäss fliesst, wird er durch Erwärmen mittelst des auf dem Boden angebrachten Schlangenrohrs verdampft und werden seine Dämpfe in dem Kühlrohr L condensirt. Ist die Entfettung der Wolle vollständig, so schliesst man den Hahn, welcher die Pumpe C mit dem Macerircylinder A in Verbindung setzt, und setzt die Pumpe E in Bewegung. Dadurch wird aus A die Luft durch die Röhre mit dem Hahn y ausgesogen und reisst mit den ersten Pumpenstössen die Hauptmasse des Schwefelkohlenstoffs, der noch zwischen der Wolle festsitzt, mit durch das Kühlrohr H in das Reservoir D. Sobald man durch den Glasansatz N nichts mehr abfliessen sieht, lässt man 70° warmes Wasser durch die Umhüllungsröhre M fliessen, und indem diese erwärmte Luft durch die Wolle in A hindurchdringt, verflüchtigt sich der noch daran haftende Schwefelkohlenstoff, wird durch die Luft mit fortgeführt und in dem Schlangenkühlrohr H verdichtet. Gegen Ende stellt man die Hähne x und y so, dass durch ersteren Luft von aussen eindringen kann, welche, nachdem sie die Wolle passirt hat, bei y wieder austritt. Sie wird von hier, da sie immer noch etwas Schwefelkohlenstoff mit sich führt, in's Freie geleitet. Die auf diese Weise entfettete und getrocknete Wolle wird herausgenommen und noch mechanisch von Staubtheilen befreit.

Nach dieser Methode von Moison erhält man aus der Schaafwolle ungefähr 30 p.C. einer fettigen Substanz, die mit Vortheil auf Seife verarbeitet werden kann.

Tafel II. ist ein Extractionsapparat zur Gewinnung von Fetten, Oelen etc. mittelst Schwefelkohlenstoff abgebildet*. Der Apparat ist oben zum Theil im Verticalschnitt, zum Theil (4) von aussen zu sehen, unten ist eine Verticalprojection desselben. Dabei sind 4 und 4' Blechcylinder mit doppelten Wandungen, zwischen welche zum Erhitzen des Inhalts durch die Röhren H'H' warmes Wasser geleitet werden kann. Der

* Im französischen Original ist die Tafel ohne jede Beschreibung des Apparates im Text gegeben.

Schwefelkohlenstoff gelangt aus dem Behälter 1 durch die Ventile B'B' und die Röhren BB in die unteren Theile der Extractoren, durchdringt die zu macerirenden Saamen etc. und fliesst, nachdem er mit Fett, Oel etc. beladen ist, durch die Röhren CC in den Destillationsapparat 3, welcher durch das Dampfschlangenrohr TT' erhitzt wird. Der bei der Destillation verflüchtigte Schwefelkohlenstoff geht durch das weite Rohr AA in den Kühlapparat 2, der sich über dem Schwefelkohlenstoff-Behälter 1 befindet. Dieser Kühlapparat ist gebildet aus einem Cylinder mit doppelten Wandungen, die oben und unten mit einander verbunden sind und zwischen welche die Dämpfe geleitet werden. Die Abkühlung geschieht von aussen durch kaltes Wasser. Der verdichtete Schwefelkohlenstoff fliesst durch die Röhren UU in den Behälter 1, der von dem Kühler durch einen Zwischenboden getrennt ist. Auch die Schwefelkohlenstoffdämpfe, die in den Extractoren gebildet werden, gelangen durch Röhren EE in einen ähnlichen Kühler, der innerhalb des ersten angebracht ist und aus welchem die condensirte Flüssigkeit durch die gemeinschaftlichen Röhren UU nach dem Behälter 1 fliesst. P in 1 und O in 3 sind Glasröhren zum Beobachten des Standes der Flüssigkeit, R bei 3 ein Rohr zum Ablassen des Fettes, Oeles etc.

Schwefelchlorür (Halbchlorschwefel).

Diese Verbindung, welche mit dem Schwefelkohlenstoff bei der Schwefelung oder dem Vulkanisiren des Kautschuks verwendet wird, hat die Zusammensetzung S^2Cl oder SCl und ist bei gewöhnlicher Temperatur eine orangegelb gefärbte Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Ihr specifisches Gewicht ist = 1,687, das specifische Gewicht ihres Dampfes = 4,668, ihr Siedepunkt liegt bei 138 ⁰ C. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird sie nach kurzer Zeit zersetzt: es bilden sich Salzsäure und verschiedene niederere Oxydationsstufen des Schwefels, welche sich aber sehr rasch in schweflige Säure und Schwefel umsetzen.

Die Darstellung desselben wird in folgender Weise ausgeführt. In einem Kolben A (Fig. 39) wird aus Braunstein und rauchender Salzsäure durch Erwärmen Chlor entwickelt und dasselbe zur Befreiung von Salzsäure durch die vorgeschlagene WOULF'sche Flasche B, die zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, geleitet. Von hier gelangt das Chlor durch die doppelt tubulirte Vorlage C in das mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums gefüllte Glasröhrchen D. Die letzteren beiden Apparate

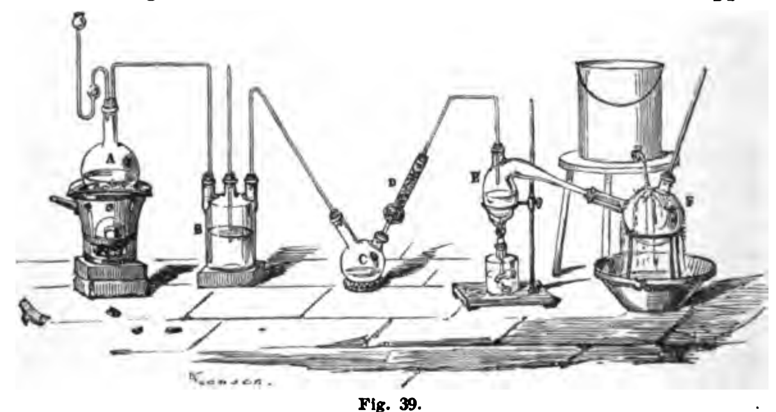


Fig. 39.

haben den Zweck, das Chlorgas von Wasser zu befreien, indem das mitgerissene Wasser, sich zum Theil unterwegs, zum Theil in der Vorlage D verdichtend, in dieser zusammenfliesst, während der Rest des-

selben durch das Chlorcalcium in D zurückgehalten wird. Besser ist es, statt der Vorlage C eine WOULF'sche Flasche, halb mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, einzuschalten. Nachdem das Chlor auf diese Weise gewaschen und getrocknet ist, gelangt es durch eine Glasröhre in die Retorte E, welche Schwefel enthält, der geschmolzen und auf einer Temperatur von 125—130° erhalten wird. Indem man das Chlor bis nahe an die Oberfläche des geschmolzenen Schwefels leitet, verbindet es sich damit und die gebildete Verbindung verdichtet sich mit etwas mitgerissenem Schwefel, der aber in dem Chlorschwefel gelöst bleibt, in der Vorlage F. Derselbe wird durch darüberfliessendes kaltes Wasser kühl gehalten. Die Luft und allenfalls überschüssiges Chlorgas können durch die im zweiten Tubulus der Vorlage befestigte Röhre entweichen.

Als Stöpsel werden, wegen der energischen Wirkung des Chlors auf Kork, von A bis E am besten Kautschukstöpsel genommen, von der Retorte E an ist dagegen jede Kautschukverbindung wegen der lösenden Wirkung des Chlorschwefels zu vermeiden und sind desshalb von da an wieder Korkstöpsel, die zwar auch, aber weniger angegriffen werden, anzuwenden. Es ist darauf zu sehen, dass nicht viel Chlor entweicht.

Aus 32 Gewichtstheilen Schwefel (1 neues Atomgewicht = 2 alten Atomgewichten) erhält man, da sich diese mit 35,5 Chlor (Atomgewicht des Chlors) verbinden, 67,5 Chlorschwefel.

Falls in dem erhaltenen rohen Chlorschwefel wie gewöhnlich ein Ueberschuss von Schwefel enthalten ist, so wird seine Reinigung einfach in der Weise bewerkstelligt, dass man ihn in einer Retorte mit vorgeschlagener Vorlage einer Destillation unterwirft, wobei der Schwefel in der Retorte zurückbleibt. Enthält der rohe Chlorschwefel dagegen einen Ueberschuss von Chlor, resp. Schwefelchlorid, so muss vor der Destillation zum Zweck seiner Reinigung ein Ueberschuss von Schwefel zugesetzt werden. Das gereinigte Product muss in luftdicht schliessenden Flaschen aufbewahrt werden, denn feuchte Luft wirkt stark zersetzend ein.

Der Schwefel verbindet sich mit Chlor in noch einem Verhältniss zu S c h w e f e l c h l o r i d (Einfachchlorschwefel) SCl oder SCl^2, welches entsteht bei der Einwirkung eines Ueberschusses von Chlor auf Schwefel und welches sich hie und da bildet bei der Darstellung des Doppelsalzes Chloraluminium-Chlornatrium (siehe weiter unten: Aluminiumfabrikation). Es wird in der Technik nicht verwendet.

Kautschuk.

1. Vorkommen, Zusammensetzung, Eigenschaften. 2. Production und Consumtion. 3. Gewinnung des Kautschuks. 4. Vulkanisiren und Entschwefeln des Kautschuks. 5. Geschichtliches über seine Verwendung. 6. Fäden aus rohem Kautschuk. 7. Reinigen, Wiedervereinigen des Kautschuks, Herstellung von Kautschukplatten und Kautschukbändern. 8. Fäden, massive Bälle, Platten, wasserdichte Gewebe, Fussteppiche aus gereinigtem Kautschuk. 9. Firnisse, Kitte, Maschinenschmieröl und Pflaster aus Kautschuk. 10. Röhren. 11. Wasserdichte Gewebe und ganz dünne Platten. 12. Hohle Bälle, leichte Gasballons, Ringe für Buffer an Eisenbahnwagen, Transmissionsriemen, Gummischuhe, Druckwalzen, elastische Gewebe. 13. Anwendung des gewöhnlichen und vulkanisirten Kautschuks. 14. Fabrikation von gehärtetem oder hornisirtem Kautschuk. 15. Anwendung desselben.

1. Vorkommen, Zusammensetzung, Eigenschaften.

Der Kautschuk ist in dem Milchsafte sehr vieler Pflanzen enthalten, ist also ein Product pflanzlicher Thätigkeit. Wenn er gleich in vielen Pflanzen vorkommt, so giebt es doch nur wenige, in welchen er sich in solcher Menge findet, dass es sich lohnt, dieselben auf Kautschuk zu verarbeiten.

In grösserer Menge ist er enthalten in Siphonia elastica und Siphonia brasiliensis. Diese Pflanzen enthalten bis zu 0,3 Theilen ihres Gewichtes Kautschuksaft und sie werden hauptsächlich in Brasilien, dem benachbarten Guyana und in Centralamerika auf Kautschuk verarbeitet.

In Indien, besonders in Assam, wird derselbe zum grössten Theil gewonnen aus Ficus elastica (Artocarpeae). Aus Ficus indica, elliptica und primoïdes werden geringere Quantitäten aus Amerika eingeführt.

Auf den Inseln des indischen Archipel beutet man den Kautschuksaft eines Baumes, Urceola elastica (Apocyneae) aus, in welchem derselbe in solcher Masse enthalten sein soll, dass ein einziger Stamm dieses gigantischen Baumes jährlich 25 Kilogramm liefert.

Zu der Zahl derjenigen Pflanzen aus welchen Kautschuksaft gewonnen wird, gehören noch die folgenden: Cameraria latifolia (Apocyneae) in Südamerika, Vahea gummifera auf Madagascar, Tabernaemon-

tana utilis in den Aequatorialgegenden Amerika's, Willughbeia edulis und Melodinus monogynus (Melodineae) in Indien.

Der Kautschuk besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss von $C^8H^7 = C^4H^7$, doch kann dies die chemische Formel des Kautschuks nicht sein, zum mindesten würde sie $= C^8H^{14}$ sein müssen, so dass dann der Kautschuk ein höheres Homologes des Acetylens wäre. In ganz reinem Zustand ist er weiss, durchscheinend, zeigt in feinen Schnitten unter dem Mikroskop eine Menge kleiner Poren, welche die Masse schwammartig durchsetzen. Sein specifisches Gewicht ist = 0,925. Er ist sehr elastisch, verliert jedoch diese Elasticität, wenn er einige Grade unter 0° abgekühlt wird und erlangt sie dann erst wieder beim Erwärmen auf 35—40°. Wird deshalb ausgedehnter Kautschuk stark abgekühlt, so behält er diese ausgedehnte Form bei und nimmt die ursprüngliche erst wieder bei stärkerem Erwärmen an. Der reine Kautschuk ist adhärirend, klebend und wenn zwei Stücke Kautschuk mit frischen Schnittflächen aufeinandergelegt und zusammengepresst werden, so vereinigen sie sich zu einem Stück.

In einigen flüssigen Kohlenwasserstoffen, die man durch Destillation des Steinkohlentheers erhält, quillt der Kautschuk auf und löst sich zum Theil darin. Ebenso verhält er sich gegen Terpentinöl, welches aber durch Behandlung mit gebranntem Kalk und nachherige Destillation vollkommen wasserfrei gemacht sein muss. Noch wirksamer in dieser Beziehung erweisen sich reines Lavendelöl und Schwefelkohlenstoff. Die fetten Oele lösen nur einen ganz geringen Theil des Kautschuks auf.

Wenn man früher glaubte, dass Wasser und Alkohol auf den Kautschuk ohne Wirkung seien, so hat sich diese Ansicht namentlich in Folge von Untersuchungen Payen's als irrthümlich erwiesen, indem, wie weiter unten gezeigt werden wird, diese beiden Flüssigkeiten theilweise auf den Kautschuk einwirken.

Von Chlor wird der Kautschuk kaum angegriffen, fast vollkommen wiedersteht er der Einwirkung von Salzsäure und allen schwachen Säuren, ebenso sind die meisten Gase, die Lösungen von Pottasche und Soda fast ganz ohne Einwirkung. Von concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Salpetersäure wird er dagegen energisch angegriffen, besonders von einem Gemisch beider. Schwefelsäure giebt schweflige Säure und einen kohligen Rückstand, bei der Einwirkung von Salpetersäure bildet sich neben einer fettartigen Substanz Oxalsäure und Camphresinsäure. Wasserdampf wirkt erweichend auf ihn ein und vermindert seine Zähigkeit sehr bedeutend; wenn er für sich bis gegen 120° erhitzt wird, verliert er mehr und mehr seine gewöhnliche Consistenz,

die einzelnen Stücke fangen an aneinander zu kleben; gegen 145—155° ist er auf seiner Oberfläche vollständig klebrig und haftet an trockenen festen Körpern. Gegen 180—200° beginnt er zu schmelzen und scheint in eine isomere Modification überzugehen, denn ein derartiger Kautschuk bleibt, trotzdem er dieselbe Zusammensetzung (C^8H^{14}) zeigt, auch nach dem Erkalten klebrig; gegen 200—230° hat er Oelconsistenz und wird immer dunkler braun gefärbt.

Wenn der Kautschuk mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht wird, entzündet er sich und brennt mit rother, leuchtender und russender Flamme unter Verbreitung eines penetranten, unangenehmen Geruchs.

Bei der trockenen Destillation liefert der Kautschuk theerartige Producte, aus welchen sich durch fractionirte Destillation Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich der Reihe des ölbildenden Gases angehörend, und solche von der Zusammensetzung des Terpentinöls abscheiden lassen. Die wesentlichsten sind: Eupion, Butylen, Kautschen, Isopren und Heveen. Die Siedepunkte schwanken sehr, ein Theil siedet schon bei 14°, andere bei 33°, 171°, 215° etc. Die meisten derselben sind gute Lösungsmittel für Kautschuk.

Verschiedene Kautschuksorten. Unter den verschiedenen Sorten rohen Kautschuks, die aus verschiedenen Gegenden Asiens, Afrika's und Amerika's bei uns eingeführt werden, unterscheidet man die folgenden Sorten:

1) Heller, undurchsichtiger Kautschuk (Speckgummi) in grossen unförmlichen Stücken. 2) Gelblicher, etwas durchscheinender Kautschuk in unregelmässigen Tafeln. 3) Hellbraune Sorte, in Form dicker Tafeln, als birnförmige Flaschen, in Kugelform, als zusammengewundene und verschlungene Bänder etc. 4) Eine andere braune Sorte von unregelmässiger Würfelform mit abgerundeten Kanten und Ecken.

Die helle Farbe und Undurchsichtigkeit der ersten Sorte rührt von einer beträchtlichen Menge Wasser her, die diese Kautschuksorte enthält. Uebrigens kann jeder Kautschuk wasserhaltig sein, worauf in vielen Fällen Rücksicht zu nehmen ist. Die braune Farbe des meisten im Handel vorkommenden Kautschuks rührt von Beimengungen her, denn, wie schon weiter oben erwähnt wurde, ist der reine Kautschuk farblos.

Einwirkung von Wasser. Wenn man Kautschuk während 30 Tagen in Wasser liegen lässt, so füllen sich die feinen Poren, von welchen er durchsetzt ist, mit Wasser an, das Gewicht desselben nimmt in Folge dessen um 18,7—26,4 p.C., sein Volumen um 15—16 p.C. zu, während sich Zähigkeit und klebende Eigenschaft vermindern.

Wenn Wasser nach langer Zeit dicke Kautschukstücke durchdrungen hat, so hält es schwer Alles wieder herauszubringen, denn indem beim Trocknen das Wasser aus den Poren an der Oberfläche des Stückes zuerst entweicht, ziehen sich diese Poren zusammen und verhindern das Entweichen des Wassers aus den inneren Theilen des Stückes. Die hellen Kautschuksorten, die durch eine derartige Wässerung hergestellt sind, haben desshalb auch geringeren Werth; nicht blos weil ihr Gewicht durch Wasser vermehrt ist, sondern auch weil dieser Kautschuk zum Zweck des Trocknens in dünne Bänder zerschnitten werden muss, indem sonst die inneren Theile immer wasserhaltig bleiben.

Durch Behandlung mit siedendem Wasser lässt sich aus manchen Sorten Kautschuk etwas einer harzigen Substanz ausziehen.

Einwirkung des Alkohols. Absoluter Alkohol durchdringt, namentlich in der Wärme, den Kautschuk noch rascher als Wasser und bewirkt ebenso wie dieses eine hellere Färbung desselben. Kautschuk, welcher unter mehrmaligem Erwärmen 8 Tage in absolutem Alkohol gelegen hat, ist undurchsichtig und klebender als vorher, sein Volumen hat um 9,4 p.C., sein Gewicht um 18 p.C. zugenommen, während der Alkohol etwa 2 p.C. eines gelblichen fetten Oels gelöst hat. Wird er wieder von Alkohol befreit, so wird er nicht wieder so zäh wie er vorher war, dagegen ist er durchscheinender und klebender.

Aether, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff u. a., sowie Gemische derselben dringen sehr rasch in den Kautschuk ein, blähen ihn stark auf und scheinen ihn vollständig zu lösen. Die Lösung ist aber nur eine theilweise, fast die gesammte Lösung bleibt dabei in dem aufgeblähten nicht gelösten Theil, wie in einem Schwamm sitzen, das Ganze hat die ursprüngliche, nur bedeutend vergrösserte Form. In dem nicht gelösten Theil ist der braune Farbstoff enthalten, während der gelöste Theil sich nach Verdampfen des Lösungsmittels als eine wenig gefärbte, weiche, dehnbare, wenig zähe und wenig elastische Masse erweist.

Wenn man 100 Theile Kautschuk mehrmals mit wasserfreiem Aether behandelt, so entzieht er ihm 66 Theile einer fast farblosen Substanz, während 34 Theile als gelblich bis braun gefärbter Rückstand bleiben.

Reines, wasserfreies Terpentinöl löst von 100 Theilen Kautschuk 49 Theile, während 51 Theile ungelöst bleiben. Der lösliche Theil bildet nach Verdunsten des Lösungsmittels eine hellbraune Masse, der unlösliche Rückstand ist dunkelbraun gefärbt. Dabei ist zu beachten, dass wenn das Terpentinöl nur noch eine Spur eines harzigen Körpers enthält, der lösliche Theil sowohl, als auch der unlösliche eine

klebrige Consistenz annimmt, schwer zu trocknen ist und sich an der Luft leicht zersetzt.

Wenn Kautschuk lange Zeit an warmer Luft und im Licht liegt, so erleidet er eine eigenthümliche Veränderung: er wird, namentlich an seiner Oberfläche, weniger elastisch und mit wasserfreiem Benzol lässt sich ein Theil extrahiren, der nach Verdunsten des Lösungsmittels nicht elastisch und zähe wie gewöhnlich, sondern brüchig und spröde ist.

Dass die Zersetzung auf einer Oxydationswirkung beruht, geht aus einer Analyse an der Luft zersetzten Kautschuks von SPILLER hervor. Er fand:

Kohlenstoff	63,00
Wasserstoff	8,50
Sauerstoff	27,50

Reiner Kautschuk enthält keinen oder nur Spuren Sauerstoff. Eine ähnliche Wirkung findet an der Luft auch auf Gutta-Percha statt.

Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt der Kautschuk gegen Schwefel. Wenn man beide Substanzen zusammenschmilzt, so nimmt der Kautschuk beliebige Quantitäten Schwefel auf, ohne, wenn nur wenig Schwefel aufgenommen ist, seine wesentlichen Eigenschaften dadurch zu ändern. Man nennt ein derartiges Product vulkanisirten Kautschuk. Nimmt er viel Schwefel auf, zo entsteht eine feste, hornartige Masse: hornisirter Kautschuk.

2. Production und Consumtion.

Die jährliche Production an Kautschuk schätzt man auf circa 4,000,000 Kilogramm. Die grösste Menge kommt aus Java und aus Brasilien, der Rest aus Carthagena (Neu-Granada), Mexico, Buenos Ayres, Chili, Guatemala, Venezuela, Assam (Asien), Gabon (Afrika). Davon werden verbraucht

in den Vereinigten Staaten von Nordamerika	1,200,000	Kilogr.
„ England	1,050,000	„
„ Frankreich	925,000	„
„ Deutschland und anderen Ländern	825,000	„

Wie sehr der Verbrauch an Kautschuk in der letzten Zeit zugenommen hat, ersieht man an der Einfuhr nach Frankreich. Dieselbe betrug in den Jahren zwischen 1827—1837 im Mittel jährlich 22,000 Kilogramm, im Jahr 1863 schon über 975,843 Kilogramm, wovon jedoch etwa 51,000 Kilogramm Gutta-Percha, welche in den Verzeichnissen der französischen Zollbehörden mit dem Kautschuk gemeinsam aufgeführt sind, abgezogen werden müssen.

Die Einfuhr des Kautschuks allein in Hamburg* in den letzten Jahren betrug

1863 — 7907	Centner im Werth von	829980	Banco-Mark.
1864 — 7981	„ „ „ „	713760	„
1865 — 7272	„ „ „ „	664570	„

Ausserdem findet in Hamburg noch eine sehr bedeutende Einfuhr an fertigen Kautschukwaaren von Amerika und England aus statt.

3. Gewinnung des Kautschuks.

Der Kautschuk, der im Handel in sehr verschiedenen Formen vorkommt, wird an den verschiedenen Orten im Wesentlichen auf ein- und dieselbe Weise gewonnen. Eine besonders ausgezeichnete Sorte von Kautschuk ist der Para-Kautschuk, welcher aus Para, einer Stadt und Provinz Brasiliens eingeführt wird. Er ist zwei- bis dreimal so theuer als der gewöhnliche Kautschuk. In Folgendem ist eine Zusammenstellung der Formen gegeben, in welchen der Kautschuk aus den verschiedenen Ländern in Handel gebracht wird:

Para (Brasilien): birnförmige oder kugelige Flaschen, von etwa 12—13 Centimeter äusserem Durchmesser und 5 Centimeter Wandstärke, ferner in Form von runden Scheiben 5 Centimeter dick und 20 Centimeter Durchmesser, und als Tafeln von derselben Dicke wie die Scheiben. Er ist sehr rein.

Java: würfelförmige Stücke von 20—25 Centimeter Kantenlänge, die gebildet sind aus übereinandergelegten und gepressten Platten und Riemen. Er ist braun, sehr elastisch, enthält aber 10, 15 oft sogar 20 p.C. fremde Beimischungen.

Valparaiso (Chili): in dicken Tafeln, dunkler braun, aber elastischer als der vorhergehende.

Gabon (Senegal, franz. Afrika): breite, dicke Bänder, von heller Farbe, wasserhaltig, elastisch, jedoch leichter zersetzlich unter blosser Einwirkung von Luft und Licht als die vorhergehenden.

Carthagena (Neu-Granada): braune, faserige Platten, von ziemlicher Elasticität.

Buenos-Ayres: dicke, unförmliche, weissliche, wenig riechende Stücke, von starker Elasticität, wasserhaltig.

Assam (Asien): unregelmässige Blöcke, aus hellen und dunkeln Sorten zusammengeknetet, oft fremde Stoffe enthaltend, ziemlich wasserhaltig, von guter Elasticität. An der Luft und dem Lichte wird er allmälig zersetzt.

---

* Muspratt-Stohmann. 2. Aufl. III. Band. S. 798.

Der Kautschuk wird durch Eintrocknen des Milchsaftes verschiedener Pflanzen gewonnen. Darin ist der Kautschuk von Anfang an nicht gelöst, sondern in Form feiner Partikelchen blos suspendirt. In Brasilien wird der Stamm des betreffenden Baumes in der Zeit zwischen Anfang April und Anfang November (in der Blüthezeit geben die Pflanzen beim Aufschneiden der Rinde keinen Saft ab) bis auf das Holz eingeschnitten und der ausfliessende Milchsaft in Vertiefungen, die am Fusse des Stammes angebracht sind, aufgesammelt.

Das Eintrocknen des Saftes muss, da er sich, namentlich in direktem Sonnenlicht leicht zersetzt und sauer wird, möglichst rasch geschehen. Meistens giebt man ihn auf Thonformen der verschiedensten Gestalt, welche man auf einem leichten Flammenfeuer erhitzt. Da aber eine dicke Masse von Kautschuk innerlich nur äusserst schwer zu trocknen ist, giebt man in die Thonform nur eine kleinere Partie Saft, trocknet diese aus, setzt dann eine neue Partie Saft zu, trocknet wieder etc. und stellt sich auf diese Weise den Kautschuk von gewünschter Dicke dar. Das Ganze wird dann in Wasser gelegt und der aufgeweichte Thon von dem Kautschuk abgenommen; das Product ist das rohe Gummi elasticum. An anderen Orten trocknet man den Saft wohl auch in Holzformen über Rauchfeuerung ein. In Ostindien wird er in den Vertiefungen am Fusse der Bäume direct an der Luft eingetrocknet, jedoch so, dass der Saft vor directem Sonnenlichte geschützt ist, denn durch dieses erleidet er eine rasche Zersetzung.

Anthoine hatte 1855 in Paris Kautschuk ausgestellt, der aus dem Safte zunächst durch Zusatz von 2—3 p.C. Weingeist abgeschieden wird. Dabei bildet die Kautschukmasse eine über dem Wasser des Saftes schwimmende Schicht, die abgenommen und in einen unten mit Leinwand überspannten, auf Sand stehenden Rahmen gegeben wird, wobei das Wasser in den Sand filtrirt, die Kautschukmasse in dem Rahmen zurückbleibt. Dieselbe wird herausgenommen und durch Ausbreiten an der Luft getrocknet. Aehnlich ist die Gewinnung des Kautschuks in San Salvator. Dort wird der frische Saft, mit dem doppelten seines Volumens Wasser gemischt, 24 Stunden stehen gelassen, wobei die Gummimasse sich ebenfalls als abgegrenzte Schicht über dem Wasser ablagert. Nachdem sie mit Wasser mehrmals gewaschen ist, setzt man eine geringe Menge Alaunlösung zu, trennt von der wässerigen Flüssigkeit und trocknet.

Aus Vizagapatam kommt eine eigenthümliche Sorte Kautschuk in den Handel, die bis jetzt noch wenig Verwerthung gefunden hat. Es sind 5—6 Millimeter dicke, harte, unelastische Platten, die beim

Erhitzen weich und klebend werden, beim Erkalten ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder annehmen.

Sehr viel Kautschuk kommt nach Europa, der durch die Fäulniss eingeschlossenen wässerigen Saftes gelitten hat.

Man hat neuerdings versucht, den frischen Kautschuksaft als solchen zu versenden. Derselbe hält sich auch, ohne sauer zu werden, wenn man ihm einige Prozent (5—7) Ammoniakwasser zusetzt und dann in luftdichtverschlossene Gefässe bringt. Grössere Dimensionen hat jedoch diese Art der Versendung noch nicht angenommen.

Der Kautschuksaft ist nicht blos eine Emulsion von Kautschuk in Wasser, er enthält noch andere Bestandtheile.

FARADAY hat einen aus Amerika importirten Kautschuksaft analysirt, der beim Eintrocknen 45 p.C. Kautschuk lieferte. Die Resultate waren:

Kautschuk	31,70 p.C.
Pflanzeneiweiss	1,90 „
Bittere, stickstoffhaltige, in Wasser und Alkohol lösliche Substanz	7,13 „
In Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Substanz	2,90 „
Wasser	56,37 „

ADRIANI erhielt bei der Analyse des Saftes von Ficus elastica, der beim Aufschneiden der Endknospe ausfloss, folgende Resultate:

Kautschuk	9,57 p.C.
In Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Substanz	1,58 „
Organische Säure an Magnesia gebunden	0,36 „
In Wasser unlösliche Substanz	2,18 „
Kalk und Natronsalze	Spuren.
Wasser	82,30 p.C.

Aus den gegebenen Analysen folgt, dass der Kautschuk des Handels niemals als reiner Kautschuk zu betrachten ist, denn wenn er blos durch Eintrocknen des Saftes gewonnen wird, enthält er neben Kautschuk alle im Saft ausserdem noch enthaltenen Stoffe, also Eiweiss, harzartige Körper, Salze etc., wird der Kautschuk dagegen aus dem Safte abgeschieden und mit Wasser ausgewaschen, so ist er reiner, denn dann enthält er nur die Beimischungen, die in Wasser unlöslich sind.

4. Vulkanisiren des Kautschuks.

Ehe das Vulkanisiren des Kautschuks entdeckt war, hatte derselbe längst nicht die weitverbreitete Anwendung wie jetzt, denn die Eigenschaft des Kautschuks, in nicht vulkanisirtem Zustand schon bei

30—50° C. weich, unter 0° aber ganz hart zu werden, machten ihn zu vielen Zwecken unbrauchbar, seine Verwendung in sehr heissen und sehr kalten Ländern geradezu unmöglich.

Wenn man den Kautschuk mit Schwefel verbindet, werden diese nachtheiligen Eigenschaften beseitigt, er behält seine Dehnbarkeit und Elasticität bei den verschiedensten Temperaturen von 20° an bis gegen 180° C. Dabei geht aber seine klebende Eigenschaft gänzlich verloren und es ist desshalb nicht möglich, vulkanisirte Kautschukstücke durch blosses Aneinanderpressen zu einem Stück zu vereinigen.

Wenn man eine Kautschukplatte von 2—4 Millimeter Dicke, während 2—3 Stunden in geschmolzenen Schwefel von 115—120° eintaucht, so nimmt dieselbe 10—15 p.C. ihres Gewichtes Schwefel auf, ohne dass in den Eigenschaften des Kautschuks eine wesentliche Veränderung eintritt. Derselbe ist ebenso elastisch als vorher, auch lässt er sich noch mit anderem Kautschuk verbinden. Ebenso wenig bemerkt man eine Veränderung desselben, wenn ihm der Schwefel z. B. in Schwefelkohlenstoff gelöst oder durch Kneten bei 25—40° zugeführt wird. Nur seine Porosität hat sich, da die Poren mit Schwefel angefüllt sind, vermindert.

Wenn man aber diesen mit Schwefel durchsetzten Kautschuk auf 132—140° erwärmt, geht die Veränderung in wenigen Minuten vor sich; längeres Erhitzen auf diese hohe Temperatur benimmt ihm seine Dehnbarkeit, er wird hart und unelastisch; noch mehr würde er aber leiden, wenn er dabei mit einem Ueberschuss von Schwefel in Berührung wäre, denn er würde dann bis 48 p.C. des Gesammtgewichtes der beiden Stoffe zusammen aufnehmen können (selbst nach der Behandlung mit Kali- oder Natronlauge, welche ihm den nicht gebundenen Schwefel entziehen).

Mit Beginn der Einwirkung des Schwefels und während der ganzen Dauer derselben, findet durch Vereinigung einer geringen Menge von Wasserstoff des Kautschuks mit Schwefel eine Bildung von Schwefelwasserstoff statt, von welchem der geschmolzene Schwefel ungefähr sein gleiches Volumen absorbiren kann. Es ist hiedurch eine eigenthümliche Erscheinung bedingt. Wenn man Kautschuk in ein Schwefelbad eingetaucht hatte, dann das Bad erkalten lässt, so wird in dem Moment, in welchem der Schwefel krystallisirt, fest wird, der in dem flüssigen Schwefel gelöst gewesene Schwefelwasserstoff frei, und bewirkt, indem er mechanisch zwischen der Krystallmasse des Schwefels festgehalten wird, ein Aufblähen der ganzen Masse.

In einer Verbindung von Kautschuk mit Schwefel, die nur 1—2 p.C. des letzteren enthält, ist das Verhältniss zwischen Kohlenstoff

und Wasserstoff des Kautschuks nicht merklich verändert. Hinreichend vulkanisirter Kautschuk enthält nicht mehr als 1—2 p.C. Schwefel chemisch gebunden, der Rest des Schwefels, oft 5—15 p.C., kann demselben durch Behandlung mit Aetzkali oder Aetznatron bei 100° entzogen werden. Der in vulkanisirtem Kautschuk überschüssig enthaltene, blos mechanisch festgehaltene Schwefel tritt, wenn er durch Behandlung mit Kali- oder Natronlauge nicht entfernt wird, mit der Zeit in fester Form, als feines Pulver aus den Poren des Kautschuks aus, er efflorescirt. Diese Efflorescenz findet sogar statt, wenn man den Schwefel in Kautschukplatten eingeknetet hat und dieselben dann vollständig ruhig liegen lässt.

Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und wasserfreier Aether machen auch den vulkanisirten Kautschuk aufquellen, so dass sich sein Volumen, wenn er einige Zeit in einer dieser Flüssigkeiten liegt, bis um das neunfache vergrössert. Der nicht chemisch gebundene Schwefel löst sich dabei auf und kann auf diese Weise extrahirt werden.

In Bezug auf die Menge von Wasser, die sie aufnehmen, verhalten sich die verschiedenen Arten des Kautschuks verschieden. Payen hat darüber vergleichende Versuche mit 1) nicht vulkanisirtem, frischem Kautschuk, 2) vulkanisirtem und 3) wieder entschwefeltem Kautschuk angestellt und gefunden, dass der erste 20—26 p.C., der zweite 4,2 p.C., der dritte 6,4 p.C. Wasser aufnimmt.

Ein Ballon von 2 Millimeter Wandstärke, welcher unter so starkem Druck mit Wasser gefüllt wurde, dass sich sein Durchmesser verdoppelte, verliert desshalb in 24 Stunden bei + 16° durch fortwährende Verdunstung per Quadratmeter Oberfläche: wenn er aus gewöhnlichem nicht vulkanisirtem Kautschuk angefertigt ist 23 Gramm, einer aus vulkanisirtem Kautschuk nur 4 Gramm Wasser. Ebensolche Ballons unter demselben Druck mit Luft gefüllt, ergeben keinen bemerklichen Verlust.

Verfahren der Schwefelung. Es wurden bis jetzt zwei Methoden angegeben, mittelst welcher man die Schwefelung des Kautschuks bewerkstelligen kann.

Die erste, von Hancock eingeführte, besteht darin, dass der Schwefel in einem eisernen Gefäss geschmolzen und, wenn er auf 115—120° erhitzt ist, der Kautschuk in denselben eingetaucht und so lange darin liegen gelassen wird, bis er, gleichmässig von Schwefel durchdrungen, etwa 15 p.C. davon aufgenommen hat. Die äusserlich an dem Kautschuk haftende Kruste des Schwefels wird nach dem Herausnehmen und Erstarren abgekratzt und derselbe auf 132—140° erhitzt, eine Operation, welche man das Brennen des Kautschuks nennt,

denn erst bei dieser Temperatur wird der Schwefel chemisch gebunden und erleidet der Kautschuk die eigenthümliche Veränderung.

Nach der zweiten Methode, der GOODYEAR'schen, wird pulverförmiger Schwefel in eigenen Knetmaschinen in den Kautschuk eingeknetet bis dieser 10—15 p.C. Schwefel aufgenommen hat, dann auf 132—140° so lang erhitzt, bis etwa 2 p.C. Schwefel gebunden sind.

Eine dritte Methode ist die von PARKES in Birmingham. Nach derselben wird der Kautschuk je nach der Dicke des Gegenstandes mehr oder weniger lange Zeit in ein kaltes Gemisch von 100 Theilen Schwefelkohlenstoff mit 2,5 Theilen Halbchlorschwefel getaucht. Die Flüssigkeit dringt in die Kautschukmasse ein, welche dabei aufquillt und ihren Wasserstoff zum Theil gegen Schwefel des Halbchlorschwefels umsetzt. Nach dem Herausnehmen derselben wird sie in einem trockenen Luftstrom rasch getrocknet. Dicke Stücke müssen, damit die Flüssigkeit bis in die innersten Theile dringt, mehrmals eingetaucht werden.

GÉRARD hat diese Methode, um die zu starke Einwirkung des Halbchlorschwefels während des Trocknens auf die Oberfläche des Kautschuks zu verhindern, dadurch verbessert, dass er den Kautschuk, sowie er aus dem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Halbchlorschwefel herauskommt, in lauwarmes Wasser taucht. Dadurch wird der Halbchlorschwefel zersetzt und seine weitere Einwirkung verhindert.

Ein vierte Methode des Vulkanisirens rührt ebenfalls von PARKES her. Darnach wird der Kautschuk in einer Knetmaschine mit 10—13 p.C. eines noch festen Gemisches von Schwefel mit Halbchlorschwefel so lange durchgeknetet bis vollständige Mischung resp. Verbindung eingetreten ist.

Eine ausgezeichnete Methode ist die von GÉRARD eingeführte. Derselbe legt den zu vulkanisirenden Kautschuk unter circa 4 Atmosphären Dampfdruck 3—4 Stunden lang in eine auf 140° C. erwärmte Lösung von Fünffach-Schwefelkalium von 25—30° BEAUMÉ. Unter diesen Umständen durchdringt die Flüssigkeit nicht zu dicke Kautschukgegenstände vollständig und giebt die nöthige Menge Schwefel, der sich mit dem Kautschuk verbindet, ab. Derselbe braucht dann blos noch mit Wasser gewaschen und getrocknet zu werden.

GÉRARD's alkalisirter Kautschuk. — Dieser Kautschuk soll gegen die meisten Einwirkungen sehr wiederstandsfähig sein und wird auf folgende Weise erhalten. 100 Theile in Bänder zerschnittenen Kautschuks werden mit einem Gemisch von 6 Theilen gevulvertem Schwefel und 6—10 Theilen gepulvertem Kalkhydrat bestreut und dann zwischen hohlen Walzen, die durch hineingeleiteten Dampf auf 40—50°

erhitzt sind, durchgeknetet bis die Vereinigung des Pulvers mit dem Kautschuk eingetreten ist. Indem man die auf diese Weise zubereiteten Gegenstände in hermetisch verschlossenen Gefässen in Wasser oder Wasserdampf, je nach der Dicke derselben 1 ½—3 Stunden lang erhitzt, geht die Verbindung von statten, während ein Theil des Schwefels und des Kalks, resp. Schwefelcalcium und unterschwefligsaurer Kalk ausgewaschen wird. Nach dieser Methode erhält man, da auf der Oberfläche mehr Schwefel und Kalk ausgewaschen wird, einen Kautschuk der innen schwefelreicher ist als aussen, so dass er auf seiner Oberfläche weniger spröde und brüchig ist.

Es wurden, zuerst von HANCOCK und später von vielen Anderen, Vorschläge gemacht, den Schwefel beim Vulkanisiren des Kautschuks durch andere Substanzen zu ersetzen. Es seien hier nur angeführt: fein gepulverter Kermes (künstliches Dreifachschwefelantimon), Gemische von Zinkweiss und Schwefel, von Pfeifenthon und Schwefel, von unterschwefligsaurem Bleioxyd und Schwefelblei, von Schwefelblei und Schwefelwismuth etc.

Zersetzungen des vulkanisirten Kautschuks. — Wenn man vulkanisirten Kautschuk in Berührung mit Metallen längere Zeit über 130° erhitzt, so findet eine doppelte Einwirkung statt: einerseits verbindet sich noch nicht chemisch gebundener Schwefel mit dem Kautschuk, wodurch er zu stark geschwefelt wird, seine Elasticität und Dehnbarkeit verliert, andererseits bildet sich durch die Einwirkung des Metalls auf den Schwefel Schwefelmetall.

Auch der vulkanisirte Kautschuk leidet an der Luft durch einen langsamen Oxydationsprozess, in Folge dessen derselbe brüchig wird.

Nach GÉRARD verliert er diese unangenehme Eigenschaft dadurch, dass man ihn vor dem Vulkanisiren mit etwas entwässertem Steinkohlentheer mischt.

Der vulkanisirte Kautschuk quillt in Benzol, Schwefelkohlenstoff etc. weniger auf als der nichtvulkanisirte. Durch Behandlung mit Aether oder Schwefelkohlenstoff gehen 4—5 p.C. Kautschuk in Lösung, ebenso natürlich der Schwefel, welcher nicht chemisch gebunden ist. Behandelt man ihn 2 Monate lang mit einem Gemisch von 10 Theilen Schwefelkohlenstoff und 4 Theilen absolutem Alkohol, so lösen sich 25 Theile Kautschuk mit 10 Theilen Schwefel auf, 65 Theile bleiben zurück. Dass der vulkanisirte Kautschuk für Flüssigkeiten viel weniger durchdringlich ist, wurde schon oben (S. 177) angeführt.

Entschwefeln des vulkanisirten Kautschuks. Da überschüssiger Schwefel, wie oben ausgeführt wurde, unter Umständen sehr nachtheilig wirken kann, hat man Methoden ersonnen, dem vulkanisirten

Kautschuk den nicht chemisch gebundenen Schwefel zu entziehen. Es geschieht dies meist dadurch, dass man den Kautschuk in Kali- oder Natronlauge so lange kocht, bis der überschüssige Schwefel gelöst ist.

Ein derartiger wiederentschwefelter vulkanisirter Kautschuk ist ebenso beständig als der vulkanisirte, hat diesem gegenüber nur die unangenehme Eigenschaft, dass die aus demselben hergestellten Röhren, wenn sie längere Zeit auf anderen Röhren festsitzen, daran fest ankleben und dass sie nach langem Liegen steif werden. Durch mehrmaliges starkes Ausziehen erlangen sie jedoch ihre Dehnbarkeit und Elasticität wieder vollkommen.

5. Geschichtliches über die Verwendung des Kautschuks.

Der Kautschuk wird in Südamerika und Indien schon seit sehr langer Zeit verwendet. Nach Europa kam er zuerst Anfangs des 18. Jahrhunderts. La Condamine war der erste, der im Jahr 1736 einige Proben desselben aus Peru nach Paris sandte und zugleich die Angabe machte, dass er durch Eintrocknen des Milchsaftes gewisser Pflanzen erhalten wird. Fresnau und Macquer entdeckten den Kautschukbaum 1751 in Cayenne und machten bald darauf nähere Mittheilungen über die Gewinnungsweise des Kautschuks.

Während langer Zeit fand er weiter fast keine Verwendung als zum Auswischen der Bleistiftstriche und hatte die Benennung Gummi elasticum; 1790 wurde er verwendet zur Herstellung von Gummibällen, von elastischen Binden, von Federn an Ventilen, zum Dichten von rohen Geweben; 1791 von Grassart zur Herstellung von Röhren. Im Jahre 1820 gelang es Nadler, den Kautschuk in so feine Fäden zu zerschneiden, dass daraus verschiedene Gegenstände, besonders elastische Gewebe hergestellt werden konnten. Einige Jahre später vervollkommnete Mackintosh die Darstellung von Kautschukgeweben, machte sie durch eine Decke eines Gemisches von Kautschuk und Terpentinöl undurchdringlich für Wasser und verfertigte daraus in grosser Masse Regenmäntel.

Am 24. Februar 1839 nahm Goodyear ein Patent (Hayward) auf die Schwefelung des Kautschuks, doch war darin weder die Menge des anzuwendenden Schwefels, noch auch die zur Bindung desselben nöthige Temperatur angegeben. 1844 machte derselbe ausführliche Angaben über die Eigenschaften und die Vorzüge des geschwefelten Kautschuks, der von da ab vulkanisirter Kautschuk genannt wurde.

In demselben Jahr erfand Hancock das Vulkanisiren des Kautschuks in einem Bad von geschmolzenem Schwefel. 1846 machte

Parkes die ersten Angaben über das Vulkanisiren mit einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Erst seit der Erfindung des Vulkanisirens konnte der Kautschuk die ausgedehnte Anwendung erlangen, die er jetzt hat.

6. Fäden aus rohem Kautschuk.

Die möglichst regelmässig geformten, in ihrer Masse nicht blasigen Flaschen des Para-Kautschuks werden in heissem Wasser aufgeweicht, in zwei Theile zerschnitten und durch Pressen zwischen starken Metallplatten der auf 100° erwärmten Masse in Scheiben gepresst, welche, wenn man sie in der Presse erkalten und längere Zeit in der Kälte stehen lässt, die Scheibenform beibehalten. Diese werden an einem Apparat befestigt, an diesem so in drehende Bewegung gesetzt, dass ihr Mittelpunkt einem gegenüberstehenden, in rascher Drehung sich befindenden Kreismesser unter fortwährendem Rotiren allmälig näher rückt, wodurch die ganze Scheibe spiralig in ein Band zerschnitten wird. Um das Zusammenkleben zu verhindern, lässt man während dieser ganzen Operation etwas Wasser überfliessen. Die erhaltenen Bänder lässt man zwischen Walzen, die mit Circular-Schneiden ähnlich wie bei einer Eisenschneidmaschine besetzt sind, hindurchgehen. wodurch sie in lange Fäden zerschnitten werden. Die auf diese Weise erhaltenen Fäden sind die elastischsten und zugleich festesten, haben aber die unangenehme Eigenschaft, dass sie unter 0° hart und über 30° ganz weich werden. Um sie bequemer weben zu können, werden sie, damit sie nicht kleben und unelastisch werden, unter 0° abgekühlt und dann dem erhaltenen Gewebe seine Elasticität durch kurzes Erwärmen auf 45° wiedergegeben.

7. Reinigen des rohen und Wiedervereinigen des gewaschenen Kautschuks zu Blöcken, Herstellung von Platten und Bändern.

Da der in den Handel kommende rohe Kautschuk meist eine Reihe von Verunreinigungen enthält, die zum Theil aus blos mechanisch eingeschlossenen Holztheilen, Blättern etc. bestehen, zum Theil auch normale Bestandtheile des Kautschuksaftes sind, muss er mit wenigen Ausnahmen vor seiner weiteren Verarbeitung einem Reinigungsprozess unterworfen werden. Zu diesem Zwecke wird er zuerst während 12—24 Stunden in warmem Wasser eingeweicht, dann mittelst eines rasch sich drehenden Kreismessers in Stücken von 2—4 oder 5 Centimeter Dicke zerschnitten und zwischen zwei Walzen, auf welche ein continuirlicher schwacher Strahl von Wasser fliesst, durchgequetscht. Diese Walzen haben einen Durchmesser von 40 Centimeter, die eine macht

in der Minute eine Umdrehung, die andere geht etwas langsamer, oder sie haben, wie z. B. in der Harburger Fabrik, gleiche Umdrehungsgeschwindigkeit, dagegen verschiedene Durchmesser. Hierdurch werden die Kautschukstücken in breite Fetzen zerquetscht und zerrissen, so dass sie bei dem darauf folgenden Waschprozess der verdünnten Sodalösung dem warmen Wasser etc. eine möglichst grosse Oberfläche darbieten.

An manchen Orten wird statt dieses Walzwerkes zum Zerreissen der Kautschukstücken ein Holländer in Anwendung gebracht, sowie er in den Papierfabriken (siehe diesen Artikel im 2. Band) gebräuchlich ist. Dabei muss der Kautschuk aber vorher schon zu Spähnen zerrissen sein.

Der rohe brasilianische Kautschuk ist reiner als der indische und hat diese energische Durcharbeitung mit Wasser nicht nöthig. Für dessen Reinigung genügt einmalige Zerkleinerung und ein gewöhnlicher Waschprozess mit Wasser.

Wiedervereinigung des gewaschenen Kautschuks. — Dieselbe wird in einem starken eisernen Cylinder vorgenommen, in welchem sich eine dicke, gezahnte Walze dreht und die gewaschenen und getrockneten Kautschukstücken zu einem Stück zusammenknetet. Der Apparat wird gewöhnlich Wolf genannt und ist Fig. 40 und 41 abgebildet. BB in zwei Theile getheilter Cylinder aus starkem Eisenblech, dessen unterer Theil feststeht, dessen oberer CC aber mittelst des Griffs M, indem er sich in dem Scharnier O bewegt, aufgeschlagen werden kann. In diesem Eisenblechcylinder bewegt sich eine starke eiserne, mit Zähnen besetzte Walze A, welche 17 Centimeter Durch-

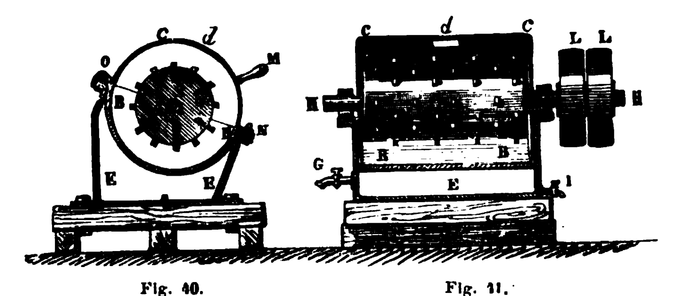


Fig. 40. Fig. 41.

messer hat und in der Minute 60—100 Umdrehungen macht. Von unten her umschliesst eine eiserne Umhüllung den halben Cylinder BB, und kann dieser letztere dadurch, dass man Wasserdampf in den Raum EE eintreten lässt, erwärmt werden. In den Cylinder BB bringt man circa 14 Kilogramm der gutgewaschenen und getrockneten Kautschukfetzen, schliesst fest zu und setzt die Walze A in Bewegung. Dadurch

werden die Kautschukstücken so lange durchgearbeitet, durchgeknetet und in dem verhältnissmässig engen Raum zwischen Cylinderumhüllung und Walze zusammengepresst, dass sie sich nach einiger Zeit zu einem Klumpen vereinigen.

Während des Winters und in den ersten 10—15 Minuten befördert man das Zusammenballen der Stücken dadurch, dass man den Cylinder durch Einströmenlassen von Dampf nach EE mittelst des Hahns G auf 45° erwärmt. Durch eine viereckige Oeffnung d kann man beobachten, wie weit das Zusammenballen der Kautschukstücken vorgeschritten.

Da sich der Kautschukklumpen in dem Apparat in einem Zustand der Pressung befindet, ändert er nach dem Herausnehmen aus dem Apparat seine Form sehr rasch. Nach etwa 10 Minuten hat er die Form, wie sie Fig. 42 und 43 abgebildet ist, einen Durchmesser von ungefähr 18—20 Centimeter, eine Länge von circa 40 Centimeter, während die Walzenoberfläche von der Cylinderwandung nur etwa 6 Centimeter, die beiden Seitenwandungen des Cylinders nur 35 Centimeter von einander entfernt sind.

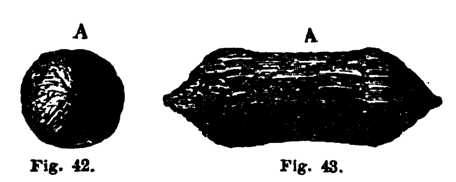


Fig. 42. Fig. 43.

Die zum Umdrehen der Walze nöthige Kraft beträgt 5—6 Pferdekräfte. Sie muss desshalb so bedeutend sein, weil die durch das starke Reiben und Pressen stark erhitzte Kautschukmasse so klebend geworden ist, dass sie an der Cylinderumhüllung fest anklebt und durch die Walze immer wieder davon losgerissen werden muss, so dass sich in einer Minute, während die Walze 80—100 Umdrehungen macht, der Kautschukklumpen nur 3—4mal um die Walze herumdreht.

An diesem Apparat sind schon vielfach Verbesserungen angebracht. Guibal hat statt der mit Zähnen besetzten Walze eine solche mit Cannelirungen; Aubert und Gérard besetzen den Boden des Cylinders zur besseren Durchknetung der Kautschukmasse ebenfalls mit vierseitigen Zähnen.

Anstatt des Wolfs sind neuerdings vielfach Walzwerke in Anwendung, welche einfacher und mit weniger Kraftaufwand die Vereinigung der Kautschukstücken bewerkstelligen.

Das Goodyear'sche Walzwerk besteht aus zwei hohlen, starken Walzen aus Schmiedeeisen, die entweder neben- oder übereinander angebracht und so gestellt sind, dass die Entfernung derselben von einander nur 4—6^{mm} beträgt. Diese Walzen werden durch Dampf erhitzt und die gewaschenen und getrockneten Kautschukstücken zwischen denselben hindurch zu einem Kuchen ausgewalzt, die Kuchen wieder zu-

sammengelegt, wieder ausgewalzt und diese Operation so lange wiederholt, bis die Kautschukmasse ein vollkommen homogenes Ganze bildet. Häufig ist die eine Walze parallel ihrer Achse cannelirt, und giebt man dieser eine 1½mal grössere Geschwindigkeit als der anderen. Sie stehen senkrecht übereinander, haben einen Durchmesser von 33 Centimeter, eine Länge von 75 Centimeter und es können auf einmal 20 Kilogramm Kautschuk damit verarbeitet werden.

Will man regelmässig geformte Blöcke oder Brode haben, so werden die rohen unförmlichen Stücken in einzelne kleinere Scheiben zerschnitten und bei 45° C. entweder für sich allein oder in einer starken eisernen Form unter einer kräftigen hydraulischen Presse aufeinandergepresst, so dass die einzelnen Scheiben fest aneinander haften bleiben und ein Stück bilden. Lässt man diesen gepressten Block unter der Presse vollständig erkalten, ungefähr 6—8 Tage in dem gepressten Zustande stehen, so behält er nachher die Form. Derselbe wird dann so lange als möglich im Keller aufbewahrt.

Soll ein derartiger Block in Platten von beliebiger Dicke zerschnitten werden, so befestigt man ihn mit Kautschukkitt auf einem horizontal beweglichen Schlitten und setzt eine dünne, sehr scharfe Messerklinge, die sich in der Minute 800—900mal hin- und herbewegt, in Bewegung. Indem man den Schlitten gegen die letztere avanciren lässt, werden die dünnen Platten abgeschnitten. Nachdem eine Platte abgeschnitten ist, wird der Block soweit in die Höhe geschoben, als die gewünschte Dicke der Platten beträgt, und wieder gegen das Messer geführt. Um Erwärmen und Ankleben während des Schneidens zu vermeiden, lässt man auch hier fortwährend wenig Wasser überfliessen.

Man kann auf diese Weise Platten von ⅓, ½ oder mehreren Millimetern Dicke erhalten. Dieselben dienen zur Darstellung von Röhren, leichten Ballons, Strumpfbändern, verschiedenen chemischen und chirurgischen Apparaten und Utensilien. Alle diese Gegenstände müssen nach ihrer Darstellung aus früher angegebenen Gründen, wie oben beschrieben, vulkanisirt werden.

Guibal stellt cylindrische Blöcke direct aus den unregelmässigen Blöcken (Fig. 42 und 43), so wie sie aus den Knetapparaten resultiren, dar. Er stellt dieselben noch warm in eine cylindrische, vertical stehende starke Eisenform und presst mit einem in die Form passenden Stempel unter einer hydraulischen Presse den Kautschukblock mit grosser Gewalt in die Form hinein, lässt dann 24 Stunden, besser noch länger in demselben Zustand stehen und erkalten, wodurch der Block bleibend die cylindrische Form annimmt. Derselbe wird dann herausgenommen und die Form zur Pressung eines weiteren Blockes benützt.

Derartige regelmässig geformte Blöcke werden meist in der Weise verarbeitet, dass sie durch einen Schnitt, der parallel der Achse des Cylinders sich spiralig gegen den Mittelpunkt desselben fortbewegt, in ein langes Band zerschnitten werden, dessen Breite der Höhe des Cylinders entspricht.

Es ist leicht, mehrere derartiger Platten oder Bänder miteinander zu vereinigen. Man legt die zu verbindenden Enden blos übereinander und presst sie mittelst einer Presse heftig aufeinander, oder man schweisst sie ähnlich wie zwei Eisenstücken mittelst eines Hammers auf dem Ambos zusammen. Dabei muss man aber in einem 25° warmen Raum arbeiten und auch den Kautschuk vorher auf diese Temperatur bringen. Sollten die zu vereinigenden Kautschukplatten vorher unter 0° abgekühlt gewesen sein, so müssen sie auf 40—45° erhitzt werden, damit sie ihre Elasticität und ihre klebende Eigenschaft wieder gewinnen. Die verschiedenen Gegenstände, die aus diesen Bändern oder Platten fabricirt werden: Röhren, Gummischuhe, Ballons, Flaschen etc. können ebenso wie die Bänder und Platten, selbst in der Kälte wie oben beschrieben, vulkanisirt werden.

8. Fäden, massive Bälle, Platten, wasserdichte Gewebe, Fussteppiche aus gereinigtem Kautschuk.

Um aus gereinigtem Kautschuk Fäden darzustellen, werden aus 2—3 Centimeter dicken Platten Scheiben von 15—20 Centimeter mittelst eines kreisrunden, unten scharfen Eisens Scheiben ausgeschlagen oder auch mittelst eines Cirkularmessers ausgeschnitten. Diese Scheiben werden spiralförmig mittelst eines Schneideapparates in Bänder und diese zwischen Walzen, wie es S. 181 beschrieben, in Fäden zerschnitten. Oder es werden wohl auch die Scheiben von den regelmässig geformten, cylindrischen Blöcken mittelst der Schneidemaschine abgeschnitten und dann wie vorhin beschrieben weiter verarbeitet.

Eine von diesen wesentlich abweichende Methode ist folgende. Eine Walze wird mit einer Kautschukröhre überzogen und diese dadurch in der Richtung gegen ein gegen die Walze gerichtetes Messer fortbewegt, dass die Walze an einer Schraubenspindel angebracht ist, so dass sie bei jeder Umdrehung um die Höhe eines Schraubenganges gegen das Messer zu fortbewegt wird, welches das Kautschukrohr in der Richtung einer Schraubenlinie in einen einzigen langen Faden zerschneidet; je dicker das Kautschukrohr und je höher ein Schraubengang, desto dicker der Faden und umgekehrt.

Gérard hat eine Maschine construirt und in die Praxis eingeführt, mittelst welcher man 150—250 Fäden auf einmal schneiden kann.

Man verfährt dabei in folgender Weise. Es wird aus der ersten Sorte Para-Kautschuk ein Band zwischen warmen Walzen ausgezogen und 6 p.C. Schwefel eingeknetet. Dieses Band wird in dem Maasse, als es aus den Walzen heraustritt, auf beiden Seiten mit Talksteinpulver bestreut und wickelt sich mit einem Leinwandstreifen um eine Rolle. Seine Länge beträgt ungefähr 60 Meter, seine Breite 66 Centimeter und seine Dicke schwankt je nach der Dicke der daraus herzustellenden Fäden zwischen $^1/_2$, 1, 2 und 3 Millimeter. Die aufgerollten Bänder werden sammt der Rolle in einem vertical stehenden starken eisernen Cylinder mittelst überhitzten Wasserdampfs auf 140° zwei Stunden lang erhitzt, nach dem Erkalten die Ränder, damit das Band vollkommen parallele Seiten hat, beschnitten und in seiner ganzen Breite durch drei parallel laufende Schnitte in vier Theile zerlegt. Diese Bänder werden über eine Walze weggezogen, welche gebildet ist aus 150—250 geschärften Stahlscheiben von 7 Centimeter Durchmesser und $^1/_{10}$ Millimeter Dicke, und welche auseinandergehalten sind durch Messingscheiben von 6 Centimeter Durchmesser und $^1/_2$, 1, 2 oder 3 Millimeter Dicke, je nach der Dicke der herzustellenden Fäden. Diese Scheiben sind an einer Achse befestigt und mittelst einer Schraube an derselben fest gegeneinander gepresst. Man hat so eine Walze, welche auf ihrem ganzen Umfang mit ungefähr $^1/_2$ Centimeter hervorragenden Kreismessern besetzt ist. Diese wird in rasche Drehung versetzt (1500 Umdrehungen in der Minute) und das auf die angegebene Weise präparirte Kautschukband mittelst einer mit der Schneidwalze parallel laufenden Welle, welche nur etwa 8—10 Umdrehungen macht, unter der Schneidwalze hinweggezogen, indem es von unten durch ein halbhartes Kautschukband gegen dieselbe angedrückt und dadurch in Fäden zerschnitten wird. Auch hier lässt man, um das Ankleben der Fäden zu verhindern, fortwährend etwas Wasser überfliessen. Zu Anfang wird die Schneidewalze immer etwas gehoben und so auf das zu zerschneidende Band herabgesenkt, dass noch ein gemeinsames nicht in Fäden zerschnittenes Endstück bleibt. Sowie das zerschnittene Band von der Schneidewalze tritt, greift ein Kamm, dessen Zähne den Circularmessern der Walze entsprechen, in die einzelnen Längsschnitte ein.

Ein auf diese Weise zerschnittenes Band sieht, wenn es von der Schneidwalze kommt, noch genau wie das unzerschnittene Band aus, so fein sind die Schnitte. Die leiseste Berührung reicht jedoch hin, die Zertheilung in 150 bis 250 Fäden zu zeigen.

Um die Oberfläche der Fäden geschmeidiger zu machen, werden sie zu Strähnen aufgehaspelt und so durch eine auf 100° erhitzte Lösung von Pottasche gezogen, mit reinem Wasser wieder gewaschen und

an der Luft getrocknet. Um endlich das Aneinanderkleben der Fäden zu vermeiden, werden sie über ein Gestell, das mit vertical stehenden vierseitigen Zähnen aus Kupfer besetzt ist, hinweggezogen und dann verpackt oder direct im Webstuhl weiter verarbeitet.

Nach PAYEN liefert diese Maschine in derselben Zeit das 10- bis 15fache an Kautschukfäden von dem, was eine der gewöhnlichen englischen Maschinen liefert.

Runde Kautschukfäden. — Auch das Verfahren der Herstellung runder Fäden stammt von AUBERT und GÉRARD; es besteht darin, dass man aufgequollenen, plastisch gemachten Kautschuk durch runde Löcher hindurchpresst und die dadurch entstehenden Fäden vorsichtig trocknet.

Der mittelst einer Maschine zerkleinerte Kautschuk wird in hermetisch schliessenden Büchsen aus Zinn mit seinem gleichen Gewicht 5 p.C. Weingeist haltendem Schwefelkohlenstoff übergossen und längere Zeit damit stehen gelassen. Dadurch quillt der Kautschuk, ohne sich zu lösen, auf und bildet nach etwa 12 Stunden eine kleisterartige Masse. Da der Kautschuk meist noch etwas von mechanischen Verunreinigungen enthält, die für die nachfolgende Operation sehr nachtheilig wären, wird diese kleisterartig aufgequollene Kautschukmasse durch ein Sieb gedrückt, in welchem die Verunreinigungen zurückbleiben. Durch das Sieb gelangt der Kautschuk in einen starken eisernen Cylinder, in dessen Boden sich runde Löcher mit spitzen Zinnansätzen befinden, welche der Kautschukmasse die beliebte Form ertheilen. Durch diese Löcher wird der Kautschukteig mittelst eines in den Cylinder genau passenden Stempels hindurchgepresst. Die durchgepressten noch sehr weichen Fäden müssen nun vorsichtig getrocknet werden. Zu diesem Zweck gelangen sie gleich nach ihrem Austreten aus den Löchern des Cylinders auf ein Tuch ohne Ende aus Wollsammt, das sich über zwei Walzen bewegt, welche 4 Meter weit von einander entfernt sind. Von diesem Tuch kommen die Fäden auf ein feines Drahtsieb ohne Ende, das sich ebenfalls über zwei Rollen, in einer Entfernung von 1 Meter voneinander angebracht, bewegt und werden hier, um Ankleben zu verhindern, mit Talkpulver bestreut. Schliesslich passiren die Fäden noch über fünf Leinenstreifen ohne Enden, jeder über zwei Rollen, die 16 Meter von einander entfernt sind, laufend. Diese fünf Leinen sind, um Platz zu sparen, übereinander angebracht. Sobald die Fäden von dem letzten Leinen heruntergelangen, sind sie vollständig trocken, so dass dieser ganze Trockenprozess nur etwa 10 Minuten dauert.

Wie leicht einzusehen, ist die Dicke der Fäden abhängig von der Form der Löcher und Ansätze im Boden des Presscylinders; dabei ist

aber zu berücksichtigen, dass das Lumen derselben während des Trocknens sehr bedeutend schwindet, so dass z. B. ein Faden, der durch ein Loch von 1 Millimeter Durchmesser gepresst wurde, nach dem Trocknen nur noch einen Durchmesser von 0,72 Millimeter zeigt.

Die Verpackung dieser Fäden geschieht in der Weise, dass man sie, sowie sie von dem letzten Leinen heruntertreten, durch einen Trichter in eine Zinnbüchse leitet, die durch eine Vorrichtung sich fortwährend um ihre Achse dreht, so dass sich der Faden in derselben regelmässig spiralig zusammenlegt.

Zur Herstellung ganz dünner Fäden werden dickere Fäden so lange gestreckt, bis der Faden die gewünschte Dicke erreicht hat. Erhitzt man einen derartigen gestreckten Faden eine Zeit lang auf 115°, so behält er nach dem Erkalten die gestreckte Form, im Uebrigen hat er dieselben Eigenschaften wie gewöhnlicher Kautschuk.

Massive Kautschukbälle. — Diese werden gewöhnlich aus den Kautschukblöcken (Fig. 42 und 43), sowie sie nach dem Zusammenballen des gewaschenen Kautschuks in dem Wolf resultiren, dargestellt. Der Block wird mit Gewalt gegen eine Walze gepresst, deren Oberfläche parallel ihrer Achse mit Sägeblättern besetzt ist, so dass die Spitzen, ähnlich wie bei den Reiben in den Zuckerfabriken, über die Walze hervorragen. Durch die rasche Drehung dieser Reibe, die in der Minute 500—600 Umdrehungen macht, wird der angepresste Kautschukblock in kleine Stückchen zerfetzt und erhitzen sich die abgerissenen Fetzen so stark, dass sie eine weiche, klebende Masse bilden, die aus freier Hand zu unregelmässigen Kugeln geformt, dann in eine Kugelform, aus zwei aufzuklappenden Hälften bestehend, gegeben und dort heftig zusammengepresst wird. Dabei tritt immer etwas von der weichen Masse in die Fuge zwischen den beiden Theilen der Kugelform und bildet auf dem Ball einen erhabenen Ring. Man kann diesen dadurch entfernen, dass man nach der ersten Pressung die Lage des Balls in der Form ändert und nochmals presst. Der Ball wird noch in der Form der Kälte ausgesetzt und nach etwa 12 Stunden aus der Form herausgenommen. Um dem Ball seine Elasticität wiederzugeben, wird er in einem erwärmten Raum oder in warmem Wasser kurze Zeit auf 50° erwärmt.

Man kann diesen Gummibällen noch einen tuchartigen Ueberzug dadurch geben, dass man sie zuerst mit Kautschukfirniss bestreicht und dann in feiner Wolle hin- und herrollt. Dabei haftet die Wolle mittelst des Firnisses an den Bällen und bildet, nachdem diese in einem warmen Raum getrocknet wurden, einen sehr fest anhaftenden Ueberzug.

Wenn man die Elasticität durch Vulkanisiren des Kautschuks dauerhaft machen will, setzt man bei der Herstellung der Kautschukblöcke im Wolf etwa 6—8 p.C. Schwefel zu und bringt die aus diesem geschwefelten Kautschuk hergestellten Bälle noch in den Kugelformen in einen Cylinder, der auf 140° erhitzt ist.

Gewalzte Kautschukplatten*. — Dieselben werden durch Strecken grosser und dicker Stücken von Kautschuk zwischen erwärmten Walzen hergestellt. Die auszuwalzenden Blöcke werden durch einen Schnitt, der durch die Achse desselben geht, in zwei Hälften getheilt und auf 40 bis 50° erhitzt. Dieselben werden dann zwischen erwärmten Walzen, die successive enger und enger gestellt werden, zu wiederholten Malen ausgewalzt, bis sie die gewünschte Dicke erreicht haben. Die Erwärmung der Walzen auf 80—100° C. geschieht entweder durch hineingelegte, vorher rothglühend gemachte Eisenbarren oder besser durch hineingeleiteten Wasserdampf.

Da die Kautschukplatten das Walzwerk noch sehr warm und desshalb stark klebend verlassen, so dürfen sie nicht sofort aufgerollt werden, sondern man muss sie vorher durch schwach alkalisch gemachtes kaltes Wasser ziehen, wohl auch mit Talkpulver bestreuen.

Gefärbte Kautschukplatten werden hergestellt durch Zumischen undurchsichtiger Farbenpulver. So erhält man weisse Platten mittelst Zinkweiss, rothe mit Zinnober, gelbe bis orange mit den verschiedenen Ockern, blaue mit Ultramarin, schwarze mit Beinschwarz, Kienruss etc.

Kautschukfussteppiche sind neuerdings vielfach im Gebrauch. Dieselben haben meistens ein stark erhabenes Dessin und werden aus einem Stück einer dicken Kautschukplatte durch einmalige Pressung bis zur Grösse von 2 Meter Länge und 1 Meter Breite hergestellt. Die Kautschukplatte, in welche Schwefel eingeknetet ist, wird zu diesem Zwecke zwischen zwei hohlen Eisenplatten, auf welchen das Dessin eingegraben ist, sehr stark gepresst, durch Dampf, den man in die hohlen Pressplatten leitet, zuerst einige Zeit auf 115°, dann, um die Vulkanisirung zu bewerkstelligen, auf 145° erhitzt. Da es leicht ist, mehrere Pressungen auf einem langen Streifen nebeneinander auszuführen, werden von Aubert und Gérard Stücke für Gallerien etc. bis zur Länge von 100 Meter hergestellt.

Als Mischung für die Kautschukmasse empfehlen sie zu diesem Zwecke:

---

* Die Herstellung ganz dünner Kautschukplatten siehe Kapitel 11 nach den wasserdichten Geweben.

Kautschuk	50	Theile.
Ausgefaserte Leinwand	15	„
Zinkoxyd	25	„
Schwefel	4	„
Gelöschtes Kalkpulver	5	„
Kreide	6	„

Guibal fabricirt Fusswischer vor Thüren in Gitterform aus folgender Mischung:

Kautschuk	40	Theile.
Abfälle von vulkanisirtem Kautschuk	10	„
Abfälle von Kautschukstoffen	5	„
Bleiglätte	35	„
Kreide	8	„
Schwefel	2	„

9. Firnisse, Kitte, Maschinenschmieröl und Pflaster aus Kautschuk.

Firnisse und Kitte aus Kautschuk. — Zur Herstellung dieser eignen sich am besten ganz dünne Kautschukplatten. Man zertheilt sie in kleine Schnitzel und bringt sie in geschlossenen Gefässen mit dem $1^1/_2$-, 2- oder 3fachen ihres Gewichtes einer Flüssigkeit zusammen, die den Kautschuk zum Theil oder ganz auflöst. Als solches Lösungsmittels bedient man sich des Terpentinöls oder besser des Benzols. Hat der Kautschuk 24—48 Stunden in einer dieser Flüssigkeiten gelegen, so ist er vollkommen aufgequollen und aufgeweicht und kann dann in einer Knetmaschine zu einer vollständig gleichmässigen Masse verknetet werden. Eine derartige Knetmaschine ist Fig. 44 abgebildet. Jede Walze AA hat einen Durchmesser von 12 Centimeter, eine Länge von 40 Centimeter. Dieselben bewegen sich in Trögen bb mit halbrundem Querschnitt in der Richtung der Pfeile. Die Tröge befinden sich über einer weiten eisernen Umhüllung cc, in welche zur Erhitzung

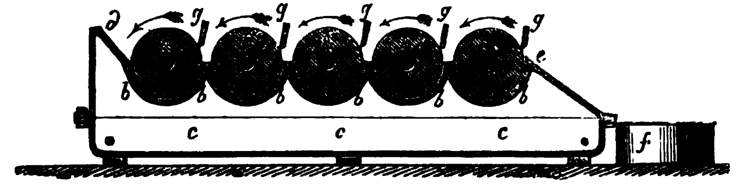


Fig. 44.

jener Dampf geleitet werden kann. Die aufgeweichte Kautschukmasse wird bei d eingegeben, von der Walze gefasst, durchgequetscht und auf der entgegengesetzten Seite durch eine gegen die Walze gerichtete

Messerklinge losgelöst; sie fällt herab, wird von der zweiten Walze gefasst und so fort bis sie bei e in das untergestellte Gefäss f gelangt.

Die fünf Walzen erhalten ihre Drehung von Schrauben ohne Ende, die an einer gemeinsamen Achse befestigt sind und in welche die an den Achsenenden der Walzen befindlichen Zahnräder eingreifen.

Auf diese Weise dargestellter mehr oder weniger dick- oder dünnflüssiger Kautschukkitt oder Kautschukfirniss wird verwendet zur Verbindung von Kautschukplatten und Kautschuktafeln, für Herstellung wasserdichter Gewebe, indem man diese mit einem dicken Firniss überzieht, als Ueberzug von Täfelwerk auf der Seite, auf welcher es mit feuchtem Mauerwerk in Berührung kommt, zum Zusammenleimen sehr trockener Holzflächen bei feiner Tischlerarbeit, bei der Fabrikation von Musikinstrumenten, beim Einbinden der Bücher etc.

Mastic-Kitt. Um diesen Kitt herzustellen erhitzt man 2 Gewichtstheile Kautschuk auf 220° C. zum Schmelzen und mischt ihm, sowie er flüssig geworden ist, 1 Gewichtstheil gelöschten Kalk zu, indem man zu gleicher Zeit mit einem Spatel stark umrührt. Man erhält dabei einen weichen Mastic, der sehr lange Zeit plastisch und zart bleibt nnd sich unter Anderem sehr gut dazu eignet, um zwischen Deckel oder Stöpsel und Flaschen oder anderen Gefässen einen luftdichten Verschluss herzustellen. Diese Methode von Verschluss wurde von Maissiat vorgeschlagen und kann man mittelst derselben Flaschen Jahre lang hermetisch verschlossen erhalten. Nimmt man gleiche Theile Kautschuk und Kalk, so erhält man einen festen, aber immer noch plastischen Kitt. Wünscht man, dass der Mastic oberflächlich trocknet und fest wird, so nimmt man auf 2 Theile Kautschuk 1 Theil gebrannten Kalk und 1 Theil Mennige.

Maschinenschmieröl aus Kautschuk. Ein solches wird erhalten durch Eintragen von 1½—2 p.C. fein zerschnittenen Kautschuks in Rapsöl, welches auf 120—130° erhitzt ist. Lässt man es 5—6 Stunden mit dem Kautschuk bei dieser Temperatur stehen, so löst sich dieser auf und bildet eine dunkelbraune, klebrige Flüssigkeit, die ein ausgezeichnetes Maschinenschmieröl darstellt.

Pflaster aus Kautschuk. Beim Erhitzen des Kautschuks auf 220° entsteht, wie schon früher erwähnt, eine klebrige, haftende Masse, die mit Erfolg als Schutzmittel für Wunden gegen Luft angewendet worden ist.

10. Röhren.

Die Herstellung der Röhren geschieht meist in der Weise, dass man einen Streifen geschwefelten, aber noch nicht gebrannten Kaut-

schuks, dessen Breite dem Umfang der herzustellenden Röhre entsprechen muss, in der Weise übereinanderlegt und die Seiten abschneidet, wie es die Fig. 45 im Querschnitt zeigt. Die Schnittfläche A bildet mit der unteren Fläche auf der einen Seite einen Winkel von 45°, auf der anderen einen Winkel von 135°, so dass die beiden Flächen, wenn der Streifen, wie Fig. 46 zeigt, umgelegt wird, genau aufeinander passen. Das Umlegen des Kautschukstreifens wird mit Hülfe eines Dornes, bestehend aus Eisendraht oder einer Eisenröhre, in der durch Fig. 46 angedeuteten Weise bewerkstelligt und dann die Ränder durch starkes Zusammenpressen vereinigt.

Nach einer anderen Methode wird der Kautschukstreifen spiralig um den Dorn herumgewunden und dann die Ränder vereinigt.

Fig. 45.

A

A

Fig. 46.

Das Vulkanisiren resp. Brennen geschieht hierauf in der Weise, dass man die Kautschukröhren sammt Dorn mit einem leinenen Bande fest umwickelt und sie dann bei 132—140° ungefähr $1\frac{1}{2}$—2 Stunden lang in eisernen Cylindern mittelst Dampf erhitzt. Der Dorn, dessen Dicke dem inneren Lumen der Röhre entsprechen muss und der eine etwaige Länge von 10—13 Meter hat, wird nach dem Brennen herausgezogen. Sollte er an einzelnen Stellen adheriren, so wird er durch Einpumpen von kaltem Wasser mittelst einer Handspritze gelöst.

Wenn es sich um Herstellung von Kautschukröhren handelt, die von innen einen starken Druck auszuhalten haben, so wird eine oder werden auch mehrere Gewebeeinlagen gemacht. Man stellt sich zu diesem Zweck zuerst eine Röhre aus geschwefelter, nicht gebrannter Kautschukmasse dar, wickelt darüber spiralig einen Leinwandstreifen, der vorher in Kautschukfirniss getaucht war, umgiebt denselben mit einer zweiten Kautschukröhre, die man fest um den gefirnissten Streifen Leinwand herumwickelt und brennt dann in der oben angegebenen Weise. Noch festere Röhren erhält man, wenn man statt der Leinwandumhüllung eine solche aus spiralig gewundenem Eisenblech giebt.

Kautschukröhren kann man auch durch eine Presse, so wie sie bei der Herstellung runder Kautschukfäden S. 187 beschrieben ist, herstellen, nur muss natürlich die Höhlung der Röhren durch Anbringen eines Dornes in dem Formloch hervorgebracht werden.

Payen empfiehlt als eine zur Herstellung von Röhren geeignete Kautschukmasse eine Mischung von 59 Theilen Kautschuk, 35 Theilen Zinkoxyd, 5 Theilen Schwefel und 1 Theil Kalk.

11. Wasserdichte Gewebe und ganz dünne Kautschukplatten.

Man hat hier zwei wesentlich von einander verschiedene Methoden der Herstellung wasserdichter Gewebe zu unterscheiden: 1) die Methode, nach welcher dünne Kautschukplatten auf oder in das betreffende Zeug gepresst werden, 2) die Methode, nach welcher man den Kautschuk zuerst in eine firnissartige Masse überführt und dann auf das Zeug aufträgt.

Um aus dünnen Platten wasserdichte Stoffe herzustellen, lässt man sie in nicht vulkanisirtem, noch klebendem Zustande zwischen zwei Stücken Zeug liegend, mehrmals durch ein Walzwerk mit erwärmten Walzen hindurchgehen. Durch die starke Pressung werden die drei Lagen innig miteinander vereinigt und man erhält auf diese Weise wasserdichte Zeuge, die zwar sehr schwer, dafür aber auch frei sind von dem unangenehmen Geruch, welcher den nach der anderen Methode dargestellten wasserdichten Zeugen von den angewandten Lösungsmitteln noch anhaftet. MACKINTOSH hat nach dieser Methode die ersten wasserdichten Stoffe hergestellt.

Leichtere Zeuge erhält man durch Zusammenwalzen von blos einer Lage Zeug mit einer Lage Kautschuk. Der dadurch erhaltene Stoff ist natürlich nur auf der einen Seite überzogen, eignet sich aber sehr gut zur Herstellung einer Reihe von luft- und wasserdichten Gegenständen.

Um diese darzustellen werden aus dem gut durchgewalzten Zeug mittelst Schablonen gleichgrosse Stücke ausgeschnitten, je zwei übereinandergelegt und an den Rändern durch festes Zusammenpressen mittelst warmer Eisen oder auch mit Kautschukkitt oder Firniss miteinander verbunden. An einer der Seiten lässt man, um die betreffenden Gegenstände füllen zu können, eine kleine Stelle offen, befestigt in der Oeffnung mittelst Kautschukkittes ein Ansatzrohr. Durch dasselbe kann die zum nachträglichen Vulkanisiren des Kautschuks nöthige Flüssigkeit eingegeben und wieder herausgenommen werden; später dient es zum Anfüllen der Gegenstände mit Luft etc. um sie elastisch zu machen.

Sehr häufig wird neuerdings die zweite Methode der Herstellung wasserdichter Zeuge, das Auftragen des Kautschuks in Form eines Firnisses, in Anwendung gebracht.

Die gereinigten Kautschukstreifen werden während 24 Stunden in einer Trockenstube vollständig getrocknet, dann 24—48 Stunden in dem dreifachen ihres Gewichtes rectificirten Terpentinöls, das sich in hölzernen, innen mit Eisenblech ausgeschlagenen Cuven befindet, eingeweicht. Jede Cuve fasst etwa 500 Liter. Die aufgequollene Kaut-

schukmasse wird in 8 Eisenblechcylinder, deren Boden wie ein Schaumlöffel durchlöchert ist, vertheilt, so dass sie in jedem eine Schicht von ungefähr 6 Centimeter Höhe bildet. Diese 8 Cylinder werden in einem Colonnenapparat, ähnlich dem für die Spiritusbereitung (siehe bei dieser im 2. Band) von DUBRUNFAUT oder CHAMPONNOIS eingeführten, gebracht, mit einem Deckel hermetisch verschlossen und das Ganze über einer Destillirblase, die mit rectificirtem Terpentinöl gefüllt ist, aufgestellt. Das letztere wird zum starken Sieden gebracht, seine Dämpfe dringen durch den Siebboden in die Cylinder und durchdringen, indem sie ihn auf ungefähr 150° erhitzen, den Kautschuk viel vollständiger und gleichmässiger, als beim blossen Durchkneten. Die Terpentinöldämpfe gelangen durch ein im obersten Theil des Apparates angebrachtes Entbindungsrohr in einen Schlangenkühler, woselbst sie verdichtet und von Neuem als rectificirtes Terpentinöl angewendet werden können.

Nach zwei Stunden unterbricht man diese Operation, die Cylinder werden aus dem Apparat herausgenommen und der Kautschuk in eine Art Nudelpresse gegeben, in welcher 3—4 feine Metalldrahtnetze, durch durchlöcherte Eisenbleche gehalten, angebracht sind. Wird der in die Presse genau passende Kolben mittelst einer Schraube in Bewegung gesetzt, so muss die Kautschukmasse durch die Drahtsiebe dringen, welche mechanische Verunreinigungen zurückhalten.

Hierauf wird die weiche Kautschukmasse zwischen Walzen stark durchgerieben und durchgeknetet, und, wenn sie gefärbt werden soll, dabei mit einigen Procenten des betreffenden Farbstoffs versetzt: mit Ultramarin, Auripigment, Zinkweiss, gepulvertem Zinnober, Kienruss (nur ½ p.C.) etc., für resp. blau, gelb, weiss, roth und schwarz. Will man den Stoff vulkanisiren, so setzt man hier auch 3—4 p.C. Schwefel hinzu. Es kann dazu der S. 190, Fig. 44 beschriebene Apparat benützt werden.

Sollte der Kautschukteig durch das Kneten nicht weich genug werden, so setzt man noch ½ bis 1 Theil Terpentinöl zu, so dass dann die Kautschukmasse im Ganzen 3½—4 Theile Terpentinöl auf 1 Theil Kautschuk enthält. Der Kautschukteig ist dann zum Auftragen auf das Gemenge vorbereitet.

Was das zur Herstellung dieses Teiges anzuwendende Terpentinöl betrifft, so ist darauf zu sehen, dass nur rectificirtes angewendet wird, denn das rohe, nicht rectificirte enthält meist beträchtliche Mengen eines Harzes, welches in dem Kautschuk zurückbleibt.

Statt Terpentinöl wendet GUIBAL Benzol an, und haben die aus mit Benzol angemachtem Kautschukteig hergestellten Stoffe den Vorzug, dass sie an der Luft beinahe gar nicht leiden, während die mit

Hülfe des Terpentinöls bereiteten an der Luft sich zersetzen in Folge einer geringen Menge Terpentinöls, welche in dem Kautschuk zurückbleibt.

Das Auftragen des Kautschukteiges auf das Gewebe wird in folgender Weise ausgeführt: In einem gut ventilirten, vor Staub möglichst geschützten Raum befinden sich auf je einem Gestell befestigt und in einer Entfernung von 28—29 Meter von einander zwei parallel laufende, horizontal liegende Walzen; ihre Länge beträgt 1 Meter 50 Centimeter, ihr Durchmesser 60 Centimeter. Um diese zwei Walzen ist ein starkes leinenes Tuch ohne Ende gespannt, das eine Länge von 57—59 Meter hat und welches durch Verstellen der einen Walze mittelst Stellschrauben oder einer Hebelvorrichtung fest ausgespannt werden kann.

Ueber dieses Leinen ohne Ende legt man das mit Kautschuk zu überziehende, 1,30 bis 1,33 Meter breite Gewebe und näht die beiden Enden dieses Zeugstreifens so zusammen, dass dasselbe ebenfalls einen über dem ersten liegenden Streifen ohne Ende bildet, welcher der Bewegung des ersteren folgt.

Quer über diesem Streifen ist in senkrechter Richtung gegen denselben ein mit Eisen beschlagenes Holzlineal angebracht, welches dem Zeugstreifen mittelst zweier Pressschrauben beliebig genähert oder davon entfernt werden kann, so dass man es dadurch in der Hand hat, eine beliebig dicke Kautschuklage zwischen Lineal und Zeug passiren zu lassen. Gegenüber diesem Lineal, aber **unter** den Zeugstreifen ist ein mit Moltonzeug überzogenes Brett befestigt, über welches jene hinweglaufen, indem es ihnen als feste Unterlage gegen den Druck des Lineals dient und sie in vollkommen horizontaler Richtung erhält.

Der Kautschukteig wird, sobald die Zeugstreifen in Bewegung sind, mittelst Köllen vor dem Lineal aufgegeben und passirt je nach der Stellung des Lineals in dickerer oder dünnerer Schicht mit dem Gewebe unter jenem hindurch. Die Schnelligkeit beträgt 10 Meter pro Minute, so dass in 7 Minuten der ganze etwa 59 Meter lange Zeugstreifen eine Umdrehung gemacht hat. Hierauf lässt man ihn, damit die Hauptmasse des Terpentinöls verdampft, 2 Stunden ruhig stehen und giebt eine zweite Decke, so dass man für Herstellung eines Ueberzuges von 14 Decken 28—30 Stunden braucht. Da das jedesmalige Verdunsten des Terpentinöls sehr viel Zeit in Anspruch nimmt und dadurch die ganze Operation sehr verzögert wird, haben Guibal und Cuminge eine Maschine construirt, in welcher das Terpentinöl oder das Benzol so rasch verdampft, dass die ganze Operation in zwei Stunden ausgeführt werden kann.

Der Apparat ist Tafel III, Fig. 1, 2 und 3 abgebildet. Der Zeugstreifen gelangt, nachdem er unter dem Lineal A passirt und mit einer Schicht Kautschukteig belegt ist, auf einen 5 Meter langen, schwach gewölbten Blechkasten BCD, über welchen beide Streifen hinweggezogen werden. Dieser Kasten kann durch die Röhre E mit Dampf gefüllt und auf 90° C. erhitzt werden, das darin condensirte Wasser fliesst durch die Röhren b′, c′ ab. Indem der mit Kautschukmasse bestrichene Zeugstreifen auf dem erhitzten Blechkasten aufliegt, wird die Verdampfung des Terpentinöls oder Benzols sehr beschleunigt. Um diese Dämpfe wiederzugewinnen, haben Guibal und Cuminge über der Stelle, an der die Hauptmasse des Terpentinöls oder Benzols sich verflüchtigt, einen Condensationsapparat angebracht, in welchem sich dieselben verdichten. Derselbe besteht aus zwei in Form eines Daches über der betreffenden Stelle angebrachten Blechflächen FF von 3 Meter Länge, dieselben werden von aussen kalt erhalten durch eine eigene Kühlvorrichtung. Dieselbe besteht aus dem Wasserrohr GG, welches so geformt ist, dass das Kühlwasser auf jeder Seite aus einer Reihe feiner Löcher auf die Dachflächen K über dieselben herunter in die Sammelrinnen HH fliesst. Um es auf den abzukühlenden Flächen möglichst zu vertheilen, sind diese mit dünnen Leinwandlappen belegt, welche es verhindern, dass das Wasser in Rinnen herabfliesst. Indem nun die Dämpfe des Terpentinöls oder Benzols unter dieser Kühlvorrichtung in die Höhe steigen, verdichten sie sich an den kalten Innenseiten des Daches, sammeln sich in einem gemeinsamen Behälter und können wieder verwendet werden. Das Austrocknen einer jeden frisch aufgestrichenen Kautschuklage dauert immer circa 7 Minuten, so dass in zwei Stunden die 14 Lagen aufgetragen werden können, die nach dem vorherbeschriebenen Verfahren 28—30 Stunden Zeit in Anspruch nehmen. Dabei wird das Zeug immer von einer Rolle K auf die andere L gerollt, nach dem Trocknen wieder zurückgewunden u. s. f., bis die 14 Lagen aufgestrichen sind. Zuletzt wird der Streifen auf eine tragbare Rolle aufgerollt.

Ist dem Kautschuk zum Zwecke nachherigen Vulkanisirens beim Kneten Schwefel zugesetzt worden, so wird der Kautschukstoff in einem eisernen Cylinder mit doppelten Wandungen, zwischen welche Dampf geleitet werden kann, eine Stunde lang auf 132—140° erhitzt. Zu bemerken ist hiebei, dass man fast nur noch Stoffe mit Leinengeweben vulkanisirt, weil die Seiden- und Wollgewebe bei der hohen Temperatur, die zum Vulkanisiren erforderlich ist, sich leicht kräuseln.

Mittelst denselben Maschinen kann man auch Stoffe herstellen, die auf beiden Seiten einen Kautschuküberzug haben, es braucht der Zeug-

streifen, nachdem die eine Seite vollendet ist, blos umgedreht und die umgedrehte Seite ebenso wie die erste behandelt zu werden. In diesem Falle giebt man auf jeder Seite gewöhnlich nur 5—6 Decken.

Ebenso kann man mit Hülfe dieses Apparates Zeuge herstellen, die zwischen zwei Gewebelagen eine Kautschuklage haben. Man stellt sich auf die oben beschriebene Weise zwei Streifen von je 2—3 Kautschuklagen her, legt diese mit den Kautschukseiten übereinander und lässt sie durch ein Walzwerk gehen, durch welches die beiden Kautschuküberzüge aneinander gepresst und innigst vereinigt werden.

Statt des Abstreichlineals und des ihm gegenüber angebrachten Brettes hat man an manchen Maschinen zwei Walzen, zwischen welchen der Zeugstreifen mit dem Kautschukteig hindurchgeführt wird. Die untere Walze bewegt sich in der Richtung des Streifens, die obere ist nicht drehbar, kann aber der unteren zur Regulirung der Dicke des Kautschuküberzuges mittelst Stellschrauben oder einer Hebelvorrichtung beliebig genähert oder davon entfernt werden.

In Bezug auf die Zusammensetzung des aufzutragenden Kautschukteiges sind schon die verschiedensten Vorschläge gemacht worden.

Guibal empfiehlt zur Herstellung eines billigen, dauerhaften, nicht übelriechenden Ueberzuges die folgende Zusammensetzung der Kautschukmasse:

Gereinigter Kautschuk	33	Gewichtstheile.
Gepulverte Bleiglätte	50	„
Kohlensaurer Kalk	10	„
Kienruss	2	„
Schwefel	5	„
	100	„
Benzol	100	„

Payen empfiehlt folgende Zusammensetzung:

Kautschuk	30	„
Gepulverte Bleiglätte	50	„
Kreide	10	„
Kienruss	2	„
Schwefel	4—5	„

Die Methode des Lösens und Aufquellens des Kautschuks durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff in der Kälte und nachheriges Durchkneten der Masse, bis sie einen gleichmässigen Teig bildet, wird angewendet zur Herstellung eines Stoffes, welcher zwischen zwei Zeuglagen eine Kautschuklage einschliesst, die durch Walzen zusammengepresst sind.

Diese Stoffe haben den Vorzug, dass der Schwefelkohlenstoff viel vollständiger sich verflüchtigt als Terpentinöl. Da die Verflüchtigung manchmal zu rasch geht, wird sie durch einen geringen Zusatz von Benzol gemässigt.

Dabei müssen die Apparate selbstverständlich in gut ventilirten Räumen stehen, so dass die Arbeiter nicht von den betäubenden, gefährlichen Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs zu leiden haben.

Norris empfahl den Kautschuksaft direct aufzutragen, Goodyear Zusatz von Steinkohlentheer, dabei aber eine grössere Quantität Schwefel als gewöhnlich, Chevallier kocht mit Terpentinöl aufgequollenen Kautschuk mit Leinöl und giebt noch einen Zusatz von Bleiglätte etc. etc. Bemerkenswerth ist noch das Patent von Fry, nach welchem sich als Lösungsmittel für Kautschuk zum Zweck der Herstellung des Teiges am besten eignet rectificirtes Terpentinöl, von welchem man 100 Gewichtstheile mit 3—4 Gewichtstheilen Kautschuk aus einer Blase abdestillirt und das Destillat als Lösungsmittel verwendet. Die Destillationsproducte, welche der Kautschuk unter diesen Umständen liefert und die mit dem Terpentinöl übergehen, sollen eine besonders stark lösende Wirkung auf den Kautschuk haben.

Man kann sich des vorhin zur Fabrikation wasserdichter Gewebe beschriebenen Apparates auch mit Vortheil bedienen zur Herstellung ganz dünner Kautschukplatten, wobei man nach Belieben reinen oder mit Farbstoffen, Bleiglätte, Schwefel etc. versetzten Kautschuk anwenden kann.

Man muss in diesem Fall auf das leinene Tuch, welches zwischen den beiden Rollen hin- und herbewegt wird, eine Leimdecke geben, darüber eine solche aus gleichen Theilen Melasse und Gelatine bestehend. Dieser letztere Ueberzug ist einerseits so trocken, dass mit ihm in Berührung gebrachte Körper nicht haften bleiben, während er andrerseits in Folge der hygroskopischen Eigenschaft der Melasse einen gewissen Feuchtigkeitszustand bewahrt und lange Zeit seine Geschmeidigkeit behält. Ueber dieser Decke breitet man den Kautschukteig aus, lässt ihn unter dem Lineal hindurchpassiren und giebt in sehr dünnen Schichten zur Herstellung eines 1 Millimeter dicken Plattes 40 Decken übereinander. Die Ausbreitung einer jeden Decke dauert 10 Minuten, das Trocknen gegen eine Stunde, also die Herstellung eines Plattes von 40 Decken circa 40 Stunden. Dasselbe löst sich sehr leicht von der obersten Decke der Unterlage ab, wird noch mit feingepulvertem Talk bestreut und auf Rollen aufgewickelt.

Diese ganz dünnen Kautschukplatten eignen sich sehr gut zur Herstellung einer Reihe von Gegenständen, welche, falls dem Kautschuk-

teig Schwefel eingeknetet worden ist, durch blosses Erhitzen vulkanisirt werden.

Um ihre Oberfläche zart zu machen, werden sie ungefähr eine Stunde lang in kochende Kali- oder Natronlauge gelegt; noch zarter wird dieselbe, wenn man sie nachher noch durch ein auf 60° erhitztes Bad von unterchlorigsaurer Kali-Lösung (Javelle'sche Lauge) hindurchzieht.

12. Hohle Bälle, leichte Gasballons, Ringe für Buffer an Eisenbahnwagen, Transmissionsriemen, Gummischuhe, Druckwalzen, elastische Gewebe.

Hohle Bälle. — Diese werden aus Kautschukplatten von 5—6 Millimeter Dicke bereitet und kommen in den verschiedensten Grössen, von 5—12 Centimeter Durchmesser in den Handel. Die dazu verwendeten Platten können durch Zerschneiden der Kautschukblöcke mittelst des oscillirenden Messers (S. 184) oder auch durch Auswalzen (S. 189) hergestellt sein; fast immer vermischt man die Kautschukmasse, um sie nachträglich vulkanisiren zu können, vorher mit 5—6 p.C. Schwefel. Die Platten werden über einem Modell in sphärische Segmente zerschnitten, und zwar, um die nachherige Vereinigung der einzelnen Stücke zu erleichtern, mit schrägen Schnittflächen. Diese werden, für einen Ball gewöhnlich vier, an ihren Rändern durch Aneinanderpressen der Schnittflächen durch Drücken mit den Fingern oder mit Hülfe eines Kittes, bestehend aus Kautschuk, Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Benzol, vereinigt, wobei man Sorge trägt, dass in dem Ball soviel als möglich Luft eingeschlossen bleibt. Hierauf bringt man sie in Kugelformen, ähnlich eingerichtet wie die Formen zum Kugelgiessen, und erhitzt sie in eisernen Cylindern etwas über 130°, theils um sie zu vulkanisiren, theils um die Luft im Inneren derselben auszudehnen. Dadurch werden die vorher noch unregelmässig geformten Wandungen des Balls aufgebläht, heftig gegen die Innenwandungen der Form gepresst und behalten nach dem Erkalten die während des Vulkanisirens angenommene Form. Da es beim Vereinigen der einzelnen Segmente schwer hält, soviel Luft in dem Ball zu behalten, als zum nachherigen Aufblähen und Anpressen des Kautschuks in die Form nothwendig ist, so giebt man häufig, ehe man den Ball vollständig schliesst, etwas Wasser oder kohlensaures Ammoniak in denselben, welche Substanzen, indem sie sich beim Erhitzen in Dampf verwandeln, ein starkes Aufblähen bewirken.

Derartige Bälle sind selbstverständlich nicht sehr elastisch. Will man stark elastische hohle Kautschukbälle haben, so müssen die auf die beschriebene Weise, nur aus etwas stärkeren Kautschukplatten her-

gestellten Bälle nachträglich noch mit comprimirter Luft gefüllt werden. Zu diesem Zweck durchsticht man ihre Umhüllung, gleich nachdem sie aus der Form kommen, mittelst einer feinen Nadel und presst durch das entstandene feine Loch aus einer Druckpumpe Luft in den Ball hinein, nimmt denselben wieder von der Pumpe weg und verschliesst das Loch so rasch als möglich mittelst Kautschukkitt, damit möglichst viel comprimirte Luft darin bleibt. Häufig werden diese Bälle bunt angemalt.

Leichte Gasballons. — Diese kleinen Ballons müssen aus so dünnen Kautschukblättern angefertigt werden, dass, wenn man sie unter gelindem Druck mit Wasserstoffgas füllt, dieselben von selbst in der Luft in die Höhe steigen. Um dies zu erreichen, muss das Gewicht der Kautschukumhüllung + das Gewicht des eingeschlossenen Wasserstoffs geringer sein, als das Gewicht desselben Volumens Luft. Beträgt z. B. das Luftvolumen, welches durch den Ballon verdrängt wird, 5 Liter, so wiegt es (bei 0° und 760mm Druck) 6,466 Gramm, während dasselbe Volumen Wasserstoffgas nur 0,448 Gramm wiegt, so dass, wenn das Gewicht der Kautschukhülle geringer ist als die Differenz zwischen dem Luftgewicht und dem Gewicht des Wasserstoffs (= 6,018), der Ballon in die Höhe steigt. Wiegt z. B. die Kautschukhülle 4 Gramm, so wird der Ballon mit einer Kraft gleich dem Gewicht von 2,018 Gramm in die Höhe gehoben.

Zur Herstellung dieser Ballons werden die dünnsten Kautschukplatten, von nur 1 Millimeter Dicke, die aus der besten Sorte Para-Kautschuk mittelst des oscillirenden Messers angefertigt sind, in Segmente von nebenstehender Form (Fig. 47) zerschnitten. Jedes Segment hat auf der einen Seite eine Verlängerung ba, die circa 5 Millimeter breit und 15 Millimeter lang ist. Von diesen Segmenten werden je vier zu einem Ballon in der Weise vereinigt, dass man sie auf 45—50° erhitzt, in einem 25—28° warmen Raum ihre Ränder zusammenlegt und durch Hammerschläge auf einem kleinen Zweispitz-Amboss vereinigt. Die Verlängerungen der Segmente bilden dann eine Röhre von 12 Millimeter Länge und 7 Millimeter Durchmesser, durch welche das Wasserstoffgas eingefüllt werden kann.

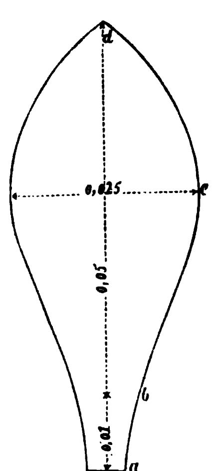


Fig. 47.

Das Vulkanisiren dieser Ballons wird in der Weise ausgeführt, dass man sie 2 Secunden lang in Schwefelkohlenstoff eintaucht, der in 100 Theilen 4—5 Theile Halbchlorschwefel enthält, dann

den Schwefelkohlenstoff an der Luft wieder verdunsten lässt. Gefärbt werden sie meist durch Eintauchen in eine Lösung des betreffenden Farbstoffs, am besten in Schwefelkohlenstoff.

Das Füllen der Ballons geschieht einfach in der Weise, dass man ihr Ansatzrohr mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung setzt, den Wasserstoff bis zu einem Druck von 1 Meter Wasserhöhe eintreten lässt, dann den Ballon unterbindet.

Starke Kautschukringe für Buffer an Eisenbahnwagen etc. — Aubert und Gérard fertigen diese Ringe an aus 100 Theilen zerkleinertem, gereinigtem Kautschuk, 5—6 Theilen Schwefel und 5 Theilen gelöschtem, pulverförmigem Kalk, welche entweder in dem Wolf oder zwischen erwärmten Walzen untereinander gemengt und vereinigt werden. Das Product wird zwischen zwei Walzen von je 50 Centimeter Durchmesser, die sich langsam (eine Umdrehung in der Minute) und in entgegengesetzter Richtung drehen, zu einem 5—10 Millimeter dicken Streifen ausgewalzt, welcher, sowie er aus dem Walzwerk kommt, um eine hohle Eisenblechwalze fest herumgewickelt wird. Je nachdem man den Streifen mehr oder weniger oft um die Walze herumwickelt, erhält man Ringe von mehr oder weniger dicken Kautschukwandungen. Man stellt auf diese Weise Ringe bis zu 5 Centimeter Wandstärke her und verwendet dieselben zur Verbindung von Locomotiven und Tendern mittelst biegsamer Gelenke, ferner, indem man sie mittelst Circularmesser zerschneidet, zur Herstellung der starken Ringe für Buffer an Eisenbahnwagen. Gerade für diese Zwecke ist es empfehlenswerth, den besten brasilianischen, nicht aber ostindischen oder afrikanischen Kautschuk zu verwenden.

Das Vulkanisiren geschieht in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen in eisernen Cylindern mittelst Wasserdampf oder auch blos durch 1—2 Stunden langes Einlegen in Wasser, welches in hermetisch verschlossenen Gefässen auf 135° erhitzt ist. Will man ausnahmsweise nicht vulkanisiren, so erhitzt man die Gegenstände, damit sich die einzelnen Lagen innig miteinander vereinigen, einige Zeit blos auf 110° C.

Wird eine schwere Kautschukmasse verlangt, so mischt man derselben specifisch schwere Stoffe in feingepulverter Form bei, solche Stoffe sind Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd, gelber oder rother Ocker, Zinkoxyd etc. Grössere Festigkeit und Zähigkeit, dagegen geringere Dehnbarkeit wird erzielt, wenn man dem Kautschuk in der Wärme (50—60°) 0,10 bis 0,15 seines Gewichtes ausgefaserte Leinwandlumpen einknetet.

Transmissionsriemen. — Bei Aubert und Gérard werden diese Transmissionsriemen in folgender Weise angefertigt: der gerei-

nigte, zwischen Walzen, die auf 50° bis 60° erwärmt sind, mit 5 p.C. seines Gewichtes Schwefel zusammengeknetete Kautschuk wird in starkes Leinengewebe so fest eingepresst, dass er alle Maschen durchdringt. Die Maschine (SPREADER) ist Fig. 48 abgebildet. Sie besteht aus drei hohlen Walzen A, B, C aus Gusseisen, welche von Innen durch Dampf, der durch die hohlen Wellen eingeführt wird, erhitzt werden können. Dieselben haben alle drei jede einen Durchmesser von 36 Centimeter. An ihrem Ende ist je ein Zahnrad befestigt. Das mittlere Zahnrad D hat einen Durchmesser von 24 Centimeter, die beiden äusseren E und E' von 48 Centimeter, so dass, indem die Bewegung von D ausgeht, die Zahnräder E und E' nur halb soviel Umdrehungen machen wie D. Der sehr starke, 1 Meter breite und 10—50 Meter lange Leinwandstreifen und der Kautschuk gelangen zwischen die sehr nah gestellten Walzen und werden von diesen mit solcher Gewalt zusammengepresst, dass die Kautschukmasse sämmtliche Maschen der Leinwand durchdringt und eine ungemein innige Verbindung zwischen beiden entsteht. Von diesen von Kautschuk durchsetzten Leinwandstreifen werden 3—10 übereinander gelegt, zwischen erwärmten Walzen zusammengepresst und mittelst einer Schneidmaschine in Riemen von beliebiger Breite geschnitten. Damit diese an den Seiten nicht ausfasern, überhaupt um die Oberfläche zu schützen, umgiebt man sie mit einem Leinwandüberzug.

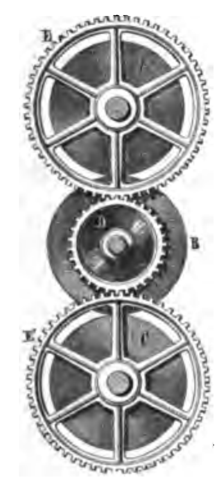


Fig. 48.

Um sie zu vulkanisiren, legt man sie in Formen, welche gebildet sind aus einer Art Rinne aus Eisen mit rechtwinkligen Wandungen, aus der der Kautschukriemen an den beiden Enden heraustritt und in welche eine Eisenplatte, der Deckel, genau hineinpasst, aber oben noch ungefähr 10—12 Millimeter über die Form hervorragt. Derartige Formen werden eine Anzahl nebeneinander auf eine Presse gestellt, deren Pressplatten hohl sind und mit Dampf erhitzt werden können. Es wird darauf die Presse zuerst angezogen und dann in die Pressplatten Wasserdampf von 140° C. geleitet. Da das Eisen ein guter Wärmeleiter ist, die Kautschukriemen also sehr rasch erwärmt werden, so ist nach einer Stunde die Vulkanisation schon vollendet. Man schraubt darauf die Presse wieder in die Höhe, nimmt die Deckel der Formen ab und legt eine zweite noch nicht vulkanisirte Länge des Riemens in die Rinne, bedeckt und presst wieder, und wiederholt diese Operation, bis die

Riemen in ihrer ganzen Ausdehnung durch die Rinnen gezogen und vulkanisirt sind.

Von welchem Vortheil die Anwendung dieser sehr dauerhaften Kautschukriemen ist, beweist schon der billige Preis derselben im Vergleich mit Lederriemen. Ein Riemen von 30 Centimeter Breite, 2 Centimeter Dicke und 30 Meter Länge kommt auf 400—500 Francs zu stehen, während ein Lederriemen von denselben Dimensionen ungefähr 1400 Francs kostet.

Die Gummischuhe werden in der Weise verfertigt, dass man gereinigten, mit Schwefel gemengten und mit Kienruss gefärbten Kautschuk zwischen Walzen auf ein leichtes, etwas elastisches Gewebe aufpresst, aus diesem die einzelnen Stücke des Schuhes mit Schablonen ausschneidet und dieselben über eisernen Formen zusammenkittet. Um ihnen die glänzende Oberfläche zu geben, werden sie mit Asphaltlack bestrichen, dann über den Formen zum Vulkanisiren erhitzt.

Früher kamen Gummischuhe aus Südamerika in den Handel, wo sie in der Weise erhalten wurden, dass man Schuhformen mit Kautschuksaft mehrmals bestrich und immer wieder trocknen liess, bis die nöthige Dicke erreicht war.

Druckwalzen für Färbereien erhält man in folgender Weise: über eine Walze, in die das betreffende Muster eingravirt ist, wird eine Röhre aus starkem, mit Schwefel gemengtem Kautschuk gezogen und dieser, damit er in die Vertiefungen der Formwalze vollständig eindringt, durch Umwickeln mit einem Zeugstück fest angepresst. Nachdem der Kautschuk einige Zeit umwickelt ist, wird das Ganze in eisernen Cylindern gebrannt. Es wird dann diese Kautschukröhre von der Formwalze abgezogen, umgestülpt und auf einer anderen glatten Walze befestigt.

Elastische Gewebe werden durch Weben dünner Kautschukfäden auf Webstühlen dargestellt. Die feinen Kautschukfäden, deren Bereitung früher besprochen wurde, werden in warmem Wasser eingeweicht und, indem man sie stark ausdehnt, auf Spulen gewickelt und auf diesen längere Zeit der Kälte ausgesetzt. Dadurch werden sie unelastisch, zum Verweben besser geeignet. Ehe man sie webt, wickelt man sie meist von dem ersten Spulen ab auf einen zweiten. Das fertige Gewebe, welches aus noch unelastischen, stark ausgedehnten Fäden besteht, wird auf etwa 100° erwärmt, wird dadurch elastisch und zieht sich wie jeder einzelne Faden zusammen.

Auch aus vulkanisirten Kautschukfäden werden elastische Gewebe bereitet. Beim Verweben derselben müssen sie stark ausgedehnt werden.

18. Anwendung des Kautschuks.

Die Anwendung des Kautschuks in der Technik, den verschiedenen Laboratorien, der Haushaltung etc. ist eine so mannigfaltige, dass es unmöglich ist, sämmtliche Verwendungen desselben speciell aufzuführen. In Folgendem sind nur die wesentlichsten Gegenstände aufgeführt, die aus Kautschuk angefertigt werden.

Anwendung des gewöhnlichen nicht vulkanisirten Kautschuks: Geschnittene Platten für chirurgische Apparate und zu sehr dünnen Ballons. Geschnittene oder gewalzte Platten zur Anfertigung von Röhren, Riemen, Faden, Scheiben, Schuhen, Bällen etc. Sehr dünne in der Wärme ausgewalzte Platten zu wasserdichten Geweben, Kitten, Firnissen und Lösungen. Kitte und Firnisse zum Zusammenkitten von Holz, Wolle bei Herstellung von Teppichen, beim Einbinden der Bücher. Massive gereinigte Blöcke zur Anfertigung von Springbällen, prismatischen Stücken zum Auswischen der Bleistiftstriche. Zur Darstellung des Mastickittes und anderer wasserdichter Kitte, auch für Pflaster. Mit Rapsöl im Verhältniss von 2 Theilen Kautschuk zu 98 Theilen Oel als Maschinenschmieröl, zu Schiffsleim etc. etc.

Anwendung des vulkanisirten Kautschuks. Wasserdichte Gewebe, Gummischuhe, Buffer an Eisenbahnwagen, Bänder für chirurgische Apparate, Bandagetheile, Strumpfbänder, Handschuhhalter etc., Riemen zu Binden für Papierrollen, Packete, Cravaten; elastische Riemen zum Dämpfen von Schwingungen, Transmissionsriemen, halbaufgeblasene Polster und Kissen für Fauteuils, Stühle, Sophas, Betten, Wagen etc.; Wasserbetten für gewisse Kranke; massive und hohle Springbälle, Gasballons; Federn für Kraftmesser, Piano's, Schlösser, Drücker, Klingeln, Thüren, die von selbst zufallen, physicalische und chemische Apparate; biegsame Röhrenkniestücke zum Verbinden von Locomotive und Tender; Polsterung der Bänder und Tafeln von Billard's, Ringe und Scheiben zur Dichtung des Verschlusses von Deckeln, Hähnen, Röhrenmuffen etc., für Ventile und Stopfbüchsen; conische Ventile für Badewannen, Cisternen, Bassins etc.; Fäden zu Strickereien und Geweben; Walzen zum Bedrucken von Zeugen, Färben von Papier etc.; Flaschen zum Aufbewahren von Flüssigkeiten, welche Glas angreifen, Stöpsel auf Flaschen, Röhren zu Gas- und Wasserleitungen; hohle Bälle oder Ballons an Pipetten, Glasbläserlampen, gepresste Verzierungen; zum Befestigen der Zähne an künstlichen Gebissen; zur Herstellung des gehärteten Kautschuks. Eine eigenthümliche Anwendung ist die zum Copiren von Zeichnungen im verkleinerten oder vergrösserten Maassstabe. Dabei wird eine Platte aus vulkanisirtem Kautschuk auf einen viereckigen Rahmen aufgespannt und das betreffende Bild aufge-

druckt. Der Rahmen muss so eingerichtet sein, dass seine Seiten mittelst Schrauben verstellbar sind. Soll z. B. ein quadratisches Bild viermal vergrössert werden, so werden die Rahmenseiten so verstellt, dass jede derselben doppelt so lang ist; das dadurch um das Vierfache vergrösserte Bild wird auf Stein abgedruckt und dann auf die gewöhnliche Weise copirt.

Zur Herstellung verkleinerter Bilder stellt man den Rahmen mit der Kautschukplatte weit, druckt auf die ausgedehnte Platte, rückt dann die Rahmen so nahe zusammen, als der Verkleinerung der herzustellenden Abdrücke entspricht.

Dialyse der Gase. — Graham und Andere haben die Beobachtung gemacht, dass die verschiedenen Gasarten durch die Poren eines ganz dünnen Kautschukblattes nicht mit gleicher Schnelligkeit hindurchgehen, dass Kohlensäure z. B. rascher hindurchgeht als Wasserstoff, Sauerstoff rascher als Stickstoff etc. Macht man einen Kautschukballon mit dünnen Wandungen, der mit Sägespähnen angefüllt ist, luftleer, so dringen durch seine Poren die Gase der atmosphärischen Luft hindurch, der Ballon füllt sich allmälig wieder, doch mit einer Luft die so sauerstoffreich ist, dass ein glühender Holzspahn darin, ähnlich wie in reinem Sauerstoffgas in's Brennen kommt. Bei näherer Untersuchung des Gasgemisches findet sich, dass ein Theil desselben 0,416 Theile Sauerstoff enthält, während in der Luft nur 0,21 Theile enthalten sind. Dies beweist, dass der Sauerstoff leichter und schneller durch die Kautschukporen hindurchgeht als der Stickstoff. Graham nimmt an, dass sich bei diesem Hindurchgehen auch permanenter Gase durch Kautschukblätter, diese sich verflüssigen und erst beim Austreten aus dem Kautschuk wieder gasförmig werden.

14. Fabrication von gehärtetem Kautschuk.

Goodyear begründete den neuen Industriezweig, die Fabrication gehärteten Kautschuks, in Amerika im Jahr 1848, zwei Jahre später erst kam derselbe auch in Europa zur Einführung.

Schon früher wurde erwähnt, dass wenn man dem Kautschuk einen Ueberschuss von Schwefel zusetzt, derselbe hart und weniger elastisch wird. Von dieser Eigenthümlichkeit desselben macht man bei der Fabrication des harten Kautschuks Gebrauch.

Als Rohmaterialien bedient man sich des rohen Kautschuks, der aus Indien oder Java importirt wird und gepulverten Stangenschwefels. Ersteren unterwirft man, ehe er mit dem Schwefel gemengt wird, dem folgenden Reinigungsprozess.

Der rohe Kautschuk wird während 36—48 Stunden in Wasser von

45—50° C. eingeweicht und, sobald er hinreichend weich geworden ist, mittelst eines Messers in lange Bänder von ungefähr 1 Kilogramm Gewicht und 6—12 Centimeter Dicke zerschnitten. Diese werden zwischen benetzten Walzen zerquetscht und zerrissen. Die Walzen drehen sich nach entgegengesetzter Richtung in verschiedener Geschwindigkeit, die eine mit einer, die andere mit zwei Umdrehungen in der Minute. Diese zerrissenen Bänder werden dann noch in einem Holländer, so wie dieselben im II. Band unter dem Artikel Papierfabrication beschrieben sind, in ganz kleine Fetzen zerrissen und zu gleicher Zeit durch immer wieder frisch zufliessendes Wasser Unreinigkeiten aus dem Kautschuk ausgewaschen; er wird hierauf herausgenommen, auf Rahmen, über welche Leinwand gespannt ist, ausgebreitet und in einem trockenen, schwach erwärmten Luftzug getrocknet. Dabei muss man Sorge tragen, dass die Trockenluft nicht so warm wird, dass die einzelnen Kautschukfetzen zusammenkleben, weil sonst Wasser eingeschlossen werden könnte.

Die getrocknete Masse wird hierauf zwischen Walzen, die von Innen durch Dampf auf 50—60° erhitzt sind, durchgepresst und durchgeknetet, so dass eine teigartige Masse entsteht, mit welcher der zuzusetzende Schwefel sich leicht vollkommen mischen lässt. Man nimmt auf 100 Kilogramm Kautschuk 50 Kilogramm Stangenschwefel, welcher fein gepulvert und durch ein feines Sieb geschlagen sein muss.

Nachdem Schwefel und Kautschuk innigst miteinander gemischt sind, nähert man die beiden Walzen auf eine Entfernung, die der Dicke der herzustellenden Kautschukplatte entspricht. Dieselbe schwankt zwischen 2 und 7 Millimeter, meistens werden aber Platten von 3—4 Millimeter, welche zur Anfertigung von Kämmen etc. dienen, ausgewalzt. Man zerschneidet die Platte, in dem Maasse als sie aus den Walzen tritt, in Stücken von 40 Centimeter Breite und 60 Centimeter Länge, die, damit sie eine gewisse Härte erlangen, in Wasser von circa 28° C. eingetaucht werden. Man trocknet sie darauf wieder ab und legt sie auf Platten von Weissblech oder Glas, die mit Schweinefett bestrichen sind. Um sie fest an diese Platten anzudrücken, führt man eine horizontal laufende Walze über dieselben hinweg, welche, damit der Kautschuk nicht daran festklebt, mit Talkpulver bestreut wird.

Nachdem man sie in horizontaler Lage 24 Stunden hat stehen lassen, legt man die Platten auf Eisenrahmen und stellt diese auf ein Gestell, auf welchem sie eine Steigung von 45° haben, so dass einerseits die Kautschukplatten beim Erwärmen nicht von der Unterlage herunterrutschen, andererseits das bei der nachfolgenden Operation sich condensirende Wasser von denselben leicht herunterfliesst. Diese Ge-

stelle, an welchen unten Rollen befestigt sind, werden auf Schienen in einen grossen Eisenblechcylinder geschoben, der 1 Meter Durchmesser und 6 Meter Länge hat. Derselbe wird mit einem Deckel aus Eisenblech geschlossen; dabei stellt man den hermetischen Verschluss durch einen Kautschukring her, der zwischen den Rand des Cylinders und den Deckel gelegt und gegen welchen der letztere mittelst Klammern oder Schrauben fest angepresst wird. Nachdem der Cylinder fest verschlossen ist, leitet man durch eine Röhre, die in der ganzen Länge des Cylinders auf dem Boden liegt und durchlöchert ist, überhitzten Wasserdampf ein und erhitzt dadurch innerhalb 2—3 Stunden den Inhalt des Cylinders allmälig bis auf 135° und erhält diese Temperatur während 7 Stunden. Hat man dickere Kautschukplatten (10—12 Millimeter), so muss langsamer angewärmt (4 Stunden), nachher 8 Stunden bei 135° erhitzt werden. Man lässt dann erkalten und die Luft in den Cylinder eintreten, nimmt den Deckel ab, zieht die Gestelle heraus und nimmt die Platten, nachdem sie vollständig erkaltet sind ab. Der Kautschuk muss dann hart sein, aber immer noch einen gewissen Grad von Elasticität besitzen.

Wenn man zu stark und zu lange erhitzt, oder wenn man einen grossen Ueberschuss von Schwefel anwendet, so wird der Kautschuk allerdings sehr hart, zugleich aber auch spröde und zerbrechlich. Payen hat nachgewiesen, dass ein Kautschuk, wenn man ihn mit überschüssigem Schwefel erwärmt hat, bis zu 48 p.C. des letzteren enthalten kann. Ein guter gehärteter Kautschuk darf aber nur 33 p.C. Schwefel enthalten.

Während des Erhitzens in dem Cylinder condensirt sich fortwährend Wasser und tropft von der oberen Wandung des Cylinders auf die Kautschukplatten herab. Es kann dies insofern sehr nachtheilig werden, als mit dem Wasser Eisenrosttheilchen, die sich aus dem Eisenblech gebildet haben, herunterfallen und die Oberfläche der Kautschukplatten rauh und unrein machen. Um dies zu verhindern, kann man die Kautschukplatten, zwischen zwei Eisenbleche gepackt, senkrecht in dem Gestell aufstellen oder man bringt über dem Gestell, auf dem die geneigt liegenden Platten aufgestellt sind, ein Blechdach an, welches das herunterfallende unreine Wasser auffängt und ableitet.

Die auf die beschriebene Weise hergestellten Platten werden vorzugsweise zur Anfertigung von Kämmen verwendet. Sie werden zu diesem Zweck nach den durch einen Stahlstift vorgezeichneten Formen in kleinere Stücke zersägt, diese mittelst eines Hobels auf der einen Seite etwas abgehobelt, so dass sie nach der einen Seite, ähnlich wie eine Säbelklinge, dünner werden und dann durch Reiben auf einer

Schieferplatte geglättet. Die Zähne werden mittelst einer Circularsäge eingeschnitten und mittelst Bimsteinpulver, das mit Talg zusammengerieben ist, polirt. Sollen die Gegenstände gebogen werden, so taucht man sie in warmes Wasser, giebt ihnen die Biegung und lässt sie durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abkühlen, worauf sie die gegebene Form beibehalten.

Ausser Schwefel werden dem Kautschuk, um ihn zu härten, je nachdem man ihn nachher verwenden will, noch andere Substanzen zugesetzt. So z. B. Zinkweiss, Bleiweiss, Kreide, gepulverter Schwerspath etc. Zur Herstellung von Spindeln und Schützen für Webstühle soll sich ein Zusatz von Schellack, zur Herstellung von Zapfenlagern ein Zusatz von Graphit besonders eignen.

15. Anwendung des gehärteten Kautschuks.

Der gehärtete Kautschuk wird hauptsächlich angewendet zur Herstellung von Kämmen, welche den Vortheil haben, dass sie von kaltem sowie lauwarmem Wasser gar nicht leiden und dass sie durch Reibung nicht ausfasern wie die Kämme aus Horn selbst von Büffel, dessen organische Substanz immer eine faserige Structur besitzt.

Man bedient sich seiner ferner zur Anfertigung von Scheiben für Electrisirmaschinen, von Beschlägen, Verzierungen, Büchereinbänden, Fächern, statt des Fischbeins bei Corsetten, zur Herstellung von Knöpfen, sehr glatten Weberschiffchen, von Massstäben, Griffen für Messer, Rebmesser etc., hauptsächlich in Form einer Nachahmung von Hirschhorn; zu den kleinen Silberbadwannen der Photographen, zu Trägern für galvanische Batterien.

Gefärbt werden diese Gegenstände entweder durch blosses Bestreichen mit Farbe oder durch Einkneten des gepulverten Farbestoffs vor dem Vulkanisiren und Formen des Kautschuks.

Fabrication künstlicher Schleifsteine.

Dieser Industriezweig wurde vor etwa 12 Jahren von DEPLANQUE begründet und hat seitdem derartige Verbesserungen erfahren, dass er zu ziemlich bedeutender Ausdehnung gelangt ist. Es werden zur Herstellung von Schleifsteinen Quarzsand, gepulverter Feuerstein, Smirgelpulver etc. mit Kautschuk, der mittelst der billigen schweren Steinkohlentheeröle in flüssige Form gebracht ist, zu einer so festen Masse zusammengekittet, dass auch durch sehr langen Gebrauch nur äusserst geringe Abnutzung eintritt. Sie eignen sich vorzüglich zum Schleifen verschiedener Werkzeuge aus Schmiedeisen, Stahl, Gussstahl etc.

Der Apparat, in welchem die Anfertigung dieser Schleifsteine ausgeführt wird, ist Fig. 49 und 50 abgebildet. In einem Kessel A, Fig. 49, unter welchem eine leicht zu regulirende Feuerung sich befindet, werden 35 Kilogramm Abfälle vulkanisirten Kautschuks auf 220—230° erhitzt. Um die Vertheilung der Wärme und das Schmelzen des Kautschuks zu erleichtern, setzt man nach 2 Stunden 3 Kilogramm schweres Steinkohlentheeröl* hinzu. Der Kautschuk fängt nach und nach an zu schmelzen; man setzt nach 2 Stunden weitere 3 Kilogramm schweres Steinkohlentheeröl hinzu und wiederholt diesen Zusatz nach abermals 2 Stunden noch einmal, so dass man nach 6 Stunden 9 Kilogramm zugesetzt hat. Der grösste Theil dieses Steinkohlentheeröls verflüchtigt sich und gelangt durch den Eisenblechhelm B in das Rohr C, welches in einen circa 100 Fuss hohen Kamin mündet, um die Nachbarschaft vor den höchst unangenehm riechenden Dämpfen zu schützen.

---

* Wenn man Steinkohlentheer destillirt, so erhält man circa 22—25 p.C. eines Destillates, das im Wesentlichen aus flüssigen Kohlenwasserstoffen besteht. Dasselbe wird mit 0,03 Theilen Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und einer nochmaligen Destillation unterworfen. Bis 150° gehen die sogenannten leichten Steinkohlentheeröle: Benzol, Toluol etc. über, die einen weit höheren Werth haben als die nachher überdestillirenden Producte, welche man schwere Steinkohlentheeröle nennt. Das specifische Gewicht der letzteren schwankt zwischen 1,00—1,10.

Nachdem das Gemisch dünnflüssig geworden ist, lässt man es durch ein Ansatzrohr in den Behälter E ausfliessen. Da auch hier

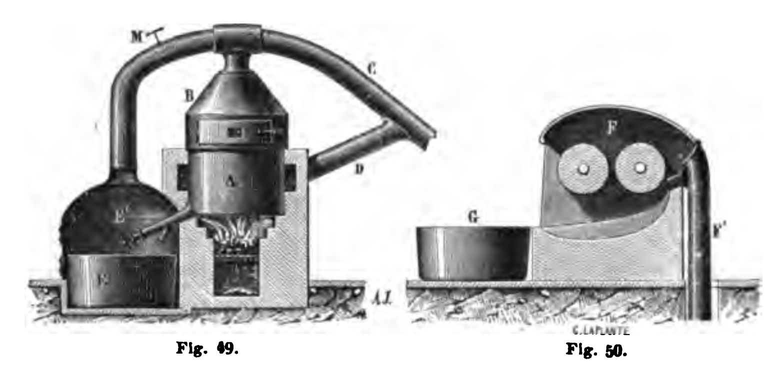


Fig. 49. Fig. 50.

noch Dämpfe auftreten, steht der Behälter unter einem grossen Helm E', durch welchen dieselben in das gemeinsame Rohr C und in die Esse gelangen. Bei M ist eine Klappe, durch welche man die Communication aus E' mit dem Rohr C und der Esse unterbrechen kann. Die Verbrennungsgase aus dem Feuerraum gelangen durch D ebenfalls in die gemeinsame Röhre C und in die Esse.

Der Behälter E wird nach G gebracht und zu der Kautschukmasse, die er enthält, 12 Kilogramm Schwefel eingerührt. Damit hiebei keine Blasen durch Bildung von Schwefelwasserstoff entstehen, kann man dem Gemisch 2 Kilogramm Kalk oder 4 Kilogramm Bleioxyd zusetzen. Hierauf setzt man 525—618 Kilogramm gepulverten Quarz, Feuerstein, Smirgel etc. hinzu und erhält so einen steifen Teig, der, damit er vollständig homogen werde, zwischen den Walzen bei F durchgeknetet wird. Dieselben haben entgegengesetzte Drehung, die eine macht 2, die andere 6 Umdrehungen in der Minute; ihr Durchmesser beträgt 30 Centimeter, durch einen Dampfstrom werden sie von Innen auf 50—60° erwärmt. Da sich hiebei Steinkohlentheeröl verflüchtigt, also unangenehm riechende Dämpfe entstehen, ist über den Walzen ein Mantel aus Eisenblech angebracht, durch welchen jene durch das Rohr F' in die gemeinsame Esse geleitet werden. Die auf diese Weise durchgeknetete Kautschukmasse wird zwischen 2 ähnlichen Walzen, die aber gleiche Umdrehungsgeschwindigkeit (einmal in der Minute) haben, zu Platten von 5—90 Millimeter Dicke ausgewalzt, diese auf einen Tisch gelegt, der mit Talkpulver bestreut ist und die obere Fläche der Kautschukplatte ebenfalls mit Talkpulver bestreut. Aus diesen Platten werden mittelst einer cylindrischen Schneidmaschine, Fig. 51, Scheiben ausgeschnitten, diese auf ihrer ganzen Oberfläche mit Talkpulver bestreut und unter einer stark wirkenden hydraulischen Presse in einer Ringform

liegend, Fig. 52, einem hohen Druck (150—200000 Kilogramm) ausgesetzt. Mittelst der Schraubenpresse, Fig. 53, wird die Kautschuk-



Fig. 51.

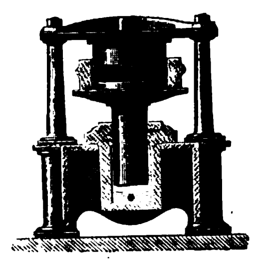


Fig. 52.



Fig. 53.

platte aus der Form herausgedrückt, dann wieder auf den Tisch, Fig. 51, gelegt mittelst der Schneidmaschine die unregelmässig gewordeneu Ränder der Platte wieder rund geschnitten und in der Mitte derselben ein Loch angebracht. Jede auf die angegebene Weise zubereitete Scheibe wird in einem Cylinder, um der Masse die nöthige Härte und Festigkeit zu geben, gebrannt.

Dieses Brennen wird in dem Fig. 54 und 55 abgebildeten Apparat ausgeführt. Er besteht aus einem Cylinder mit doppelten Wandungen, zwischen welche durch C′ Dampf von 153° und 5 Atmosphären Druck eingeleitet wird, so dass die Temperatur im Inneren des Cylinders auf 100° steigt; das condensirte Wasser wird bei C abgelassen. An den Innenwandungen des Cylinders sind seitlich Träger b, b, b angebracht, welche dünne Eisenplatten tragen, auf welche die Schleifsteine aufgelegt werden. Nachdem der Cylinder vollständig beschickt ist, wird der Deckel e aufgeschraubt, Dampf in den Zwischenraum der beiden Wandungen geleitet und 7—8 Stunden lang auf der angegebenen Temperatur erhitzt. Während der ganzen Dauer dieser Operation werden geringe Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt, welche mit geringen

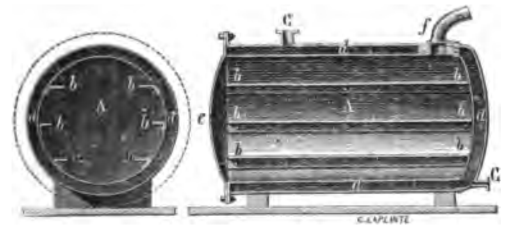


Fig. 55. Fig. 54.

Mengen von Steinkohlentheeröldämpfen, die noch entstehen, durch einen gelinden Luftstrom fortgeführt werden. Dieser tritt durch ein Loch im Deckel des Cylinders ein und entweicht durch eine Röhre am entgegen-

gesetzten Ende desselben. Nach dem Brennen lässt man erkalten und nimmt die Steine heraus. Da ein derartiger Cylinder durchschnittlich 500 Kilogramm Steine fasst, so ist es leicht innerhalb 24 Stunden in zwei Operationen 1000 Kilogramm zu brennen.

Die nach der angegebenen Methode hergestellten Schleifsteine werden auf einer Welle befestigt und ertragen dann eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 1500—2000 Umdrehungen in der Minute. Die grössten haben einen Durchmesser von 60 Centimeter und eine Dicke von 7,5 Centimeter, werden zu 40 Francs verkauft und wiegen 40 Kilogramm; die kleinsten haben 28 Centimeter Durchmesser und sind 4 Millimeter dick. Zum Schärfen der Zähne grosser Sägen nimmt man Steine von der Dicke zwischen 4 und 20 Millimeter; gerade hiezu eignen sich diese künstlichen Schleifsteine sehr gut und verdienen vor den Feilen entschieden den Vorzug. Sie gewähren den doppelten Vortheil, dass sie einerseits Handarbeit ersparen, andererseits sich weit weniger abnutzen, als die Feilen. Ausserdem werden sie mit Vortheil angewendet zum Schleifen, Poliren etc. der verschiedensten Gegenstände aus Schmiedeeisen, Gusseisen und Stahl.

Die Maschinen, welche zum Schärfen von geraden oder Circular-Sägen dienen, kosten 140—200 Francs. Sie sind jetzt in sehr vielen Werkstätten im Gebrauch.

Gutta-Percha.

1. Geschichtliches und Vorkommen. 2. Zusammensetzung und Eigenschaften. 3. Zersetzende Einwirkung der atmosphärischen Luft. 4. Gewinnung. 5. Reinigung der rohen Gutta-Percha. 6. Herstellung von Strängen, Röhren, Platten, Fäden und anderen gepressten Gegenständen. 7. Vulkanisiren der Gutta-Percha. 8. Isolirung der Telegraphendrähte. 9. Anwendung.

1. Geschichtliches und Vorkommen.

Die Heimath der Gutta-Percha ist Süd-Asien: Ostindien und der indische Archipel. Hier wurde sie von den Eingeborenen schon seit langer Zeit verwendet, doch nur in geringem Maassstabe, und ihre Ausbeutung nahm erst grössere Dimensionen an, seit sie auch in Europa eingeführt worden war.

Im Jahr 1842 legte Dr. Montgomery dem medicinischen Bureau von Calcutta und bald darauf der indischen Compagnie Proben von Gutta-Percha vor und machte auf ihre ausgezeichneten Eigenschaften aufmerksam. Derselbe war Arzt bei der Residentschaft in Singapore und hatte hier die Substanz kennen gelernt. Das Verdienst der Einführung der Gutta-Percha in Europa wird ihm streitig gemacht durch Joze d'Almeida, der sich längere Zeit an demselben Ort aufgehalten und bei seiner Reise nach England im Jahr 1843 der asiatischen Gesellschaft in London Gutta-Perchaproben vorgelegt hatte und dafür auch ein Anerkennungsschreiben erhielt.

Sehr bald, nachdem man in Europa die ausgezeichneten Eigenschaften der Gutta-Percha kennen gelernt hatte, entstand eine ungeheure Nachfrage nach dieser Substanz, so dass, während 1844 nur 200 Kilogramm derselben probeweise nach England eingeführt worden waren, die Einfuhr nach diesem Land 1845 schon auf 9000 Kilogramm, in den letzten Jahren über 1,000000 Kilogramm stieg. Weit geringer ist die Einfuhr nach dem europäischen Continent. So werden z. B. nach Frankreich nur circa 55000 Kilogramm eingeführt.

Aus einer Mittheilung Bleekrod's geht hervor, dass im Jahr 1851 von den Inseln des indischen Archipels 13612 Kilogramm, im Jahr 1855 dagegen schon 314441 Kilogramm Gutta-Percha ausgeführt wur-

den, was ebenfalls den zunehmenden Verbrauch an Gutta-Percha beweist.

In Folge der ungemeinen Steigerung des Verbrauchs an Gutta-Percha wurde sie auf jede mögliche Weise in so grosser Masse und so rasch als möglich producirt und in Folge davon wurde eine wahre Verheerung unter den Bäumen, welche den Gutta-Perchasaft liefern, angerichtet. An den Küsten sämmtlicher Inseln des indischen Archipels, auf welchen Gutta-Perchabäume vorkommen, auf Sumatra, Borneo, Java etc. zeigten sich die Sammler, wobei meist nicht blos der Saft der Bäume abgezapft, sondern die ganzen Bäume niedergehauen wurden In Folge dessen wurden in den ersten Jahren ganze Wälder derselben vernichtet, und erst seit die englische Gesellschaft „Gutta-Percha-Handelsgesellschaft“ einen rationelleren Betrieb der Gewinnung des Gutta-Perchasaftes anstrebt, ging man mehr und mehr zum blossen Anzapfen der Bäume und Ausfliessenlassen des Saftes über.

Die Gutta-Percha ist der wesentliche Bestandtheil des Milchsaftes eines Baumes, Isonandra Gutta (Hooker), aus der Familie der Sapotaceen. Derselbe wächst auf der Insel Singapore und auf benachbarten kleinen Inseln, auf Sumatra, den südöstlichen und westlichen Küsten von Borneo, auf Java und anderen, namentlich malaischen Inseln. Nach Oxley wird der Baum 40—70 Fuss hoch, während sein Stamm einen Durchmesser von bis zu 6 Fuss hat; Payen giebt 20 Meter Höhe und nur 1 Meter Durchmesser des Stammes an. Wird ein Baum ganz niedergehauen, so kann er 30—40 Pfund feste Gutta-Percha liefern. Das Holz desselben ist so weich, dass es nur als Heizmaterial verwendet werden kann.

Der die Gutta-Percha enthaltende Milchsaft dieser Bäume circulirt in dunkelgefärbten Gefässen längs des Stammes zwischen Rinde und dem holzigen Kern derselben und enthält die Gutta-Percha in Wasser in Form kleiner Kügelchen bloss suspendirt, nicht gelöst. Diese Kügelchen besitzen grosse Neigung, sich miteinander zu vereinigen und zu einer festen Masse zusammenzulagern.

Aus einer interessanten Abhandlung von Bleekrod* über die Gutta-Percha von Surinam geht hervor, dass die Handelspreise dieses Stoffes je nach der Qualität desselben ungemein variiren. Die billigste Sorte wurde 1857 auf dem Markt zu Amsterdam zu 72 Centimes, die theuerste zu 3 Francs 28 Centimes pro Kilogramm verkauft von 234975 Kilogramm, welche von den niederländischen Besitzungen in Indien eingeführt wurden. Derselbe zeigt auch, dass die Gutta-Perchapflanzen mit

* Annales d. sciences naturelles (botanique) t. VII, p. 220.

Vortheil im holländischen Guyana gepflanzt werden können, und ferner, dass der Gutta-Percha-Export aus den holländischen Colonieen fortwährend im Zunehmen, der Export aus der englischen Colonie Singapore wegen der unrationellen Ausbeutung des Saftes namentlich zu Anfang des Gutta-Percha-Exportes dagegen fortwährend im Abnehmen begriffen ist.

In derselben Mittheilung Bleekrod's befindet sich eine Angabe über die Gewinnung einer mit Gutta-Percha identischen Substanz aus einem Baume Sapota Mülleri, ebenfalls aus der Familie der Sapotaceen. Die Saftgewinnung kann in derselben Weise geschehen wie bei der Gewinnung des Kautschuksaftes, ohne dass der Baum dabei leidet. Producte, aus dem Saft dieser Pflanze gewonnen, sind schon Handelsartikel geworden.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Aus den Untersuchungen, die namentlich Payen über diesen Gegenstand gemacht hat, geht bis jetzt hervor, dass die gewöhnliche Gutta-Percha aus wesentlich drei Stoffen besteht, welche in ihren Eigenschaften und Einwirkungen auf andere Stoffe wesentlich verschiedenes Verhalten zeigen und deren Mengenverhältniss in den verschiedenen Gutta-Perchasorten variirt. Im Durchschnitt fanden sie sich in folgendem Verhältniss:

Gutta	78—82 p.C.
Albane	16—14 „
Fluavile	6—4 „

Die Abscheidung dieser drei Stoffe aus der gewöhnlichen Gutta-Percha geschieht nach Payen in der Weise, dass man dieselbe mit absolutem Alkohol so lange auskocht, bis durch weiteres Auskochen mit Alkohol nichts mehr in Lösung geht. Es bleibt dann die reine Gutta zurück. Aus den alkoholischen Flüssigkeiten scheidet sich beim Erkalten die zweite Substanz, Albane, aus, während man den dritten, in kaltem Alkohol leicht löslichen Bestandtheil der Gutta-Percha, das Fluavile, durch Eindampfen der von dem Albane getrennten alkoholischen Flüssigkeit erhält.

Die reine Gutta ist in Alkohol und Aether unlöslich, in letzterem Lösungsmittel jedoch nur dann nicht, wenn sie vorher mit Alkohol behandelt war; denn erst dadurch wird ihr die Löslichkeit in Aether genommen. Sie ist weiss; bei 100°, wenn sie angefangen hat zu schmelzen, in dünnen Platten durchsichtig, in der Kälte blos durchscheinend oder vollkommen undurchsichtig, weil sich dann ihre Poren mit Luft oder einer anderen Flüssigkeit mit verschiedenem Licht-

brechungsvermögen versetzt haben. Bei einer Temperatur von 10—30° ist sie in dünnen Streifen zähe, biegsam, dehnbar, aber nicht elastisch.

In diesem Zustande zeigt sie nach PAYEN eine höchst merkwürdige Eigenthümlichkeit, der man bei Anwendung der Gutta-Percha zu gewissen Zwecken, zu Riemen, Strängen, Bändern etc. Rechnung tragen muss. Wenn man nämlich die Gutta, die ja der Hauptbestandtheil der Gutta-Percha ist, um das Zweifache ausdehnt, so behält sie auf einige Centimeter die ausgedehnte Form. Dabei ändert sich aber ihre Structur wesentlich, sie geht aus dem porösen in einen sehnigen Zustand über, während zu gleicher Zeit die Durchsichtigkeit zunimmt. Ganz ähnliche Erscheinungen zeigt die Gutta-Percha von sehr guter Qualität. Zieht man z. B. ein Band von 0,03 Centimeter Dicke, 3,6 Centimeter Breite und 20 Centimeter Länge durch Anhängen eines Gewichtes von 1098 Gramm auf 43 Centimeter Länge aus und entfernt das Gewicht wieder, so behält es die gedehnte Form noch nicht, ebenso noch nicht, wenn man es durch Anhängen eines Gewichtes von 2008 Gramm auf 65 Centimeter verlängert. Die bleibende Verlängerung und damit die Veränderung in der Structur der Gutta-Percha findet statt, sowie man das Gewicht auf 2128 Gramm erhöht, wodurch eine weitere Verlängerung um 1 Centimeter eintritt. Entfernt man dann das Gewicht, so behält das Band die Verlängerung bis auf 4,5 Centimeter, um die es sich wieder verkürzt. Die Temperatur der Luft war bei diesem Versuch + 19°.

Die reine Gutta wird bei 50° weich, dünne Streifen nehmen dabei an Dicke zu, während sich ihre Breite und ihre Länge vermindern. Erhitzt man weiter, so wird sie allmälig klebrig, geht gegen 100° in einen teigartigen Zustand über, der zwischen 100 und 110° vollständig ist. Dabei wird sie mehr und mehr durchscheinend, bis sie bei 130° vollkommen schmilzt. Erhitzt man noch höher, so fängt sie an zu sieden und geht in trockene Destillation über, wobei sie ein brenzliches Oel und Kohlenwasserstoffgase liefert.

Die Gutta, ebenso die beiden anderen Bestandtheile der Gutta-Percha werden durch Reiben sehr rasch electrisch und sind schlechte Leiter für Wärme. Für gewöhnlich schwimmt sie auf dem Wasser, doch in dem Maasse, als die Poren durch Ausdehnung verschwinden, nimmt ihr specifisches Gewicht zu und zuletzt sinkt sie in Wasser unter. Wie schon oben erwähnt, ist sie in Alkohol und, wenn vorher mit Alkohol behandelt, auch in Aether vollkommen unlöslich. Sehr wenig löst sie sich in Benzol und Terpentinöl bei 0°, doch nimmt ihre Löslichkeit in diesen Flüssigkeiten zu mit steigender Temperatur.

Schwefelkohlenstoff oder Chloroform lösen die reine Gutta, so wie auch die Gutta-Percha bei gewöhnlicher Temperatur.

Die reine Gutta wird von ätzenden Alkalien und von verdünnten Säuren nicht angegriffen, dagegen wirken concentrirte Schwefelsäure, sowie concentrirte Salpetersäure sehr energisch darauf ein. Concentrirte Salzsäure wirkt nur langsam ein und färbt die weisse Gutta mehr und mehr braun.

Albane. Dasselbe scheidet sich, wie schon oben angeführt wurde, aus dem alkoholischen Extract der gewöhnlichen Gutta-Percha beim Erkalten ab. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver oder wohl auch kleine Warzen. In letzterer Form erhält man es besonders leicht, wenn man eine Lösung desselben in absolutem Alkohol an der Luft verdunsten lässt. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen die einzelnen Kryställchen durchscheinend bis durchsichtig und strahlenförmig gruppirt. Bis auf 100° erhitzt, zeigt es keinerlei Veränderung, bei 160° beginnt es zu schmelzen und bei 175—180° ist es vollkommen flüssig und durchsichtig. Beim Erkalten erstarrt es zu einer festen Masse, zieht sich dabei zusammen und wird specifisch schwerer als Wasser; seine Durchsichtigkeit behält es bei.

Salzsäure und verdünnte Säuren, sowie alkalische Flüssigkeiten sind ohne Wirkung auf das Albane, während es von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure energisch, ebenso wie Gutta, angegriffen wird. In Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform ist es löslich. Aus den letzteren beiden Lösungsmitteln, sowie auch aus einer Lösung in absolutem Alkohol kann man es am leichtesten krystallinisch erhalten.

Das Fluavile ist ein gelblich gefärbtes Harz, durchscheinend, ein wenig schwerer als Wasser, bei 0° fest und spröde. Bei steigender Temperatur wird es weich, bei 60° ist es schon teigartig und bei 100—110° schmilzt es vollständig; noch höher erhitzt, geräth es in's Sieden, färbt sich braun und erleidet eine trockene Destillation, als deren Producte saure Dämpfe und eine Reihe verschiedener Kohlenwasserstoffe entstehen. Es löst sich in heissem, wie in kaltem Alkohol, in Aether, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Beim Verdampfen seiner Lösungen in allen diesen Lösungsmitteln scheidet es sich immer nur als amorphe Substanz ab. Mit besonderer Energie hält es dabei die letzten Reste des Alkohols zurück, von welchen man es nur durch längeres Erhitzen auf 100° befreien kann. Von verdünnten Säuren und Aetzlaugen wird es nicht, von concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure dagegen energisch angegriffen.

Da die Gutta-Percha als ein Gemisch dieser drei Stoffe (Gutta,

Albane und Fluavile) zu betrachten ist, so ergeben sich die Eigenschaften der ersteren aus dem eben Angeführten. Sie wird von alkalischen Flüssigkeiten, Aetzkali, Aetznatron oder Ammoniak, sowie auch von verdünnten Säuren nicht angegriffen, Eigenschaften, welche für die Verwendung derselben von hoher Bedeutung sind, denn es folgt daraus, dass sie unter dem Einfluss der meisten Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, Essig, Sodalösung etc. nicht leidet. Sehr energisch wirkt aber concentrirte Salpetersäure darauf ein, indem nach längerem Kochen damit unter Entwicklung von Stickoxyd und salpetriger Säure Camphresinsäure und andere Oxydationsproducte entstehen. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie unter allmäliger Bräunung auf und geht in eine schleimige Masse über. Concentrirte Salzsäure greift die Gutta-Percha nur wenig an, doch leiden die Gutta-Percharöhren, die man als Heber bei der Salzsäuregewinnung verwendet, mit der Zeit dennoch beträchtlich unter diesem Einfluss.

Eine der ausgezeichnetsten Eigenschaften der Gutta-Percha ist die, schon nach verhältnissmässig schwachem Erwärmen weich und plastisch zu werden, denn während sie bei gewöhnlicher Temperatur zäh und unplastisch ist, wird sie schon bei 25° biegsam, beginnt bei 48° zu erweichen und ist bei 55—60° so plastisch, dass sie in beliebige Formen gebracht werden kann.

In mancher Beziehung abweichend sind die Resultate v. Baumhauer's* in Bezug auf die Bestandtheile der Gutta-Percha und deren Eigenschaften. Er schliesst aus seinen Untersuchungen, dass in der Gutta-Percha als wesentlicher Bestandtheil eine sauerstofffreie Substanz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C^{20}H^{16} = C^{10}H^{16}$ und neben dieser verschiedene Oxydationsproducte derselben enthalten sind, von welchen er zwei: $C^{20}H^{16}O$ oder $C^{20}H^{32}O$ und $C^{20}H^{16}O^2$ oder $C^{20}H^{32}O^2$ mit Bestimmtheit nachgewiesen hat. Er ist der Ansicht, dass in dem frischen Gutta-Perchasafte nur der erste dieser drei Stoffe, der reine Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ enthalten sei, dass dieser identisch sei mit der Gutta von Payen und dass die beiden sauerstoffhaltigen Verbindungen sammt einer Reihe ähnlicher Stoffe, die in nur geringer Menge vorhanden, bloss Oxydationsproducte der Gutta sind, entstanden durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf jenen Kohlenwasserstoff.

v. Baumhauer stellt die reine Gutta auf folgende Weise dar: Gutta-Percha wird mit Wasser und Salzsäure ausgezogen, dann mit kochendem Aether behandelt. In diesem löst sich Alles, mit Ausnahme ganz

---

* Journ. f. pr. Chem. LXXVIII, S. 277. Jahresbericht für Chem. v. Kopp & Will XII, S. 518.

geringer Mengen einer braunschwarzen Substanz auf. Man filtrirt rasch ab, lässt das Filtrat erkalten, worauf sich aus demselben die Gutta in Form eines weissen Pulvers abscheidet. Dasselbe wird aus kochendem Aether so lange umkrystallisirt, bis nichts mehr in dem erkalteten Aether gelöst bleibt.

3. Zersetzende Einwirkung der atmosphärischen Luft.

Die Gutta-Percha erleidet an der Luft eine eigenthümliche Veränderung, welche besonders auffallend wird, wenn die Temperatur auf 25—30° steigt und die Gutta-Percha die Form dünner Platten, Bänder oder Fäden hat. Dabei entsteht ein eigenthümlicher Geruch, begleitet von einer Bildung sauer reagirender Dämpfe und einem Uebergang in gelbe Färbung. Diese Veränderung ist sehr nachtheilig, denn mit ihr geht die Zähigkeit, Festigkeit und Dehnbarkeit der Gutta-Percha verloren, die reine Gutta verschwindet mehr und mehr, was daran zu erkennen ist, dass nach langer Zeit die ganze Masse in kaltem absolutem Alkohol löslich wird.

Man hat desshalb sehr viele Versuche gemacht, die Gutta-Percha gegen diesen zerstörenden Einfluss der Luft zu schützen. Als beste Mittel dagegen haben sich im Allgemeinen die Mittel bewährt, welche der Oxydation entgegenwirken. Sehr gut hält sie sich unter Wasser in Gefässen aus Schmiede- oder Gusseisen; in Eisengefässen wohl desshalb, weil das Eisen dem Wasser den darin gelösten Sauerstoff entzieht, indem es sich damit zu Eisenoxyd verbindet und so die Oxydation der Gutta-Percha durch die im Wasser sich lösende Luft verhindert.

Aeusserst energisch oxydirend wirkt ozonisirte Luft auf Gutta-Percha ein. Auch wenn sie in feuchtem Zustande dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, oxydirt sie sich sehr rasch.

4. Gewinnung.

Zur Gewinnung des Gutta-Perchasaftes wurden früher die ganzen Bäume, die den Saft enthielten, umgehauen und in die Rinde derselben in Entfernungen von 1—1½ Fuss voneinander ringförmige Einschnitte gemacht, aus welchen der Milchsaft in untergestellte Gefässe ausfloss.

Jetzt werden, um die werthvollen Bäume für spätere Ernten zu erhalten, bloss Einschnitte in die Stämme der noch lebenden Bäume gemacht, aus welchen, ebenso wie aus dem umgehauenen Baum, der Saft ausfliesst. Er wird in Vertiefungen, die am Fuss des Stammes angebracht sind, aufgesammelt.

Der ausgeflossene Saft coagulirt nach kurzer Zeit, er wird dann

mit den Händen geknetet, in verschieden geformte Blöcke gebracht und so in groben Geweben verpackt nach Europa gesandt.

5. Reinigung der rohen Gutta-Percha.

Die rohe Gutta-Percha des Handels ist verunreinigt durch eine Reihe mechanischer Beimengungen, Holztheile, erdige Bestandtheile etc., welche ihr vor der Verarbeitung entzogen werden müssen. Um sie zu reinigen, werden sie mittelst einer eigenen Maschine (Tafel IV, Fig. 3, 4 u. 5) in feine Spähne zerschnitten. Dieselbe besteht aus einer grossen Scheibe, welche mit drei ebenen oder gekrümmten Hobeleisen A, A′, A″ so besetzt ist, dass sie bei Drehung der Scheibe von der auf der geneigten Fläche AA, Fig. 4 u. 5 liegenden und schwach gegen die Drehscheibe drückenden rohen Gutta-Perchamasse feine Spähne abhobeln. Während des Schneidens sind die Hobel fortwährend durch überfliessendes Wasser nass erhalten.

Von dieser Schneidemaschine gelangen die Gutta-Perchaspähne auf das Tragbrett A, Fig. 1, werden hier durch zwei Rollen gegen eine mit Sägeblättern besetzte Trommel, ähnlich wie die Rüben-Reiben-Trommeln (siehe Zuckerfabrikation im 2. Band) geführt, um hier in kleinere Theilchen zerrissen zu werden. Sie fallen von hier in das mit kaltem Wasser gefüllte Bassin C, die Holztheile saugen sich voll Wasser, werden dadurch specifisch schwerer und sinken zu Boden; andere Verunreinigungen werden durch das Wasser gelöst, während die Gutta-Percha an der Oberfläche schwimmt und von einem Leinen ohne Ende D, das über zwei Rollen gespannt ist, erfasst und gegen eine zweite mit Sägeblättern besetzte Reibtrommel E geführt wird. Von hier gelangt sie durch den zweiten Wasserbehälter F mittelst des Leinens ohne Ende G auf die dritte Zerkleinerungsmaschine H dieses Apparates, welche entweder besteht aus einer dritten Reibtrommel von der Construction der zwei ersten, oder aus einer Trommel, die ähnlich wie die in den Holländern (siehe Papierfabrikation im 2. Band) bloss mit Messerklingen besetzt ist. Sie gelangt dann in den grossen Behälter I, der mit warmem Wasser von 80° angefüllt ist, wird hier durch ein Leinen ohne Ende unter die Trommel J, die mit starken Messerklingen wie die Holländertrommeln besetzt ist, geführt und durch diese an den auf einem der Trommel gegenüberstehenden Kropf, ebenfalls ähnlich wie beim Holländer mit Messern besetzt, in feine Theilchen zerschnitten und zerrissen.

Nach dieser letzten Zerkleinerung und durch die Erwärmung in dem 80° warmen Wasser hat die Gutta-Percha eine Aggregatform angenommen, in welcher sie wieder zu zusammenhängenden Stücken beliebig geformt werden kann.

Sie gelangt desshalb mittelst des Drehkreuzes K auf das Leinen ohne Ende L und wird durch dieses zwischen fünf Paar Walzen hindurch auf ein anderes Leinen ohne Ende M geführt. Die fünf Walzenpaare stehen so, dass immer die unterste von je zwei Walzen ganz unter Wasser, die oberste gerade am Spiegel der Flüssigkeit rotirt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit derselben nimmt von dem ersten gegen das letzte Paar fortwährend zu. Zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Walzen sind eiserne Bänke angebracht, auf welchen die Gutta-Percha weiter geführt wird. Hier wird die Gutta-Percha in ein langes Band verwandelt und dann durch das Leinen ohne Ende M' aus dem Bad herausgehoben. Auf demselben tritt die Gutta-Percha bei N zwischen zwei Presswalzen, durch welche das Wasser aus der Gutta-Percha ausgepresst wird. Von diesen aus wird der Gutta-Perchastreifen entweder zwischen dem Walzwerk O direct zu Platten von beliebiger Stärke ausgewalzt oder man kann sie auch auf das Walzwerk (Fig. 2) mit cannelirten Walzen leiten, welche mittelst des Zahnrades A und der Transmissionsräder B und C in gleich rasche, aber entgegengesetzte Drehung gesetzt werden. Die Gutta-Percha wird hier je nach der Form der Cannelirung in runde, viereckige Fäden, Riemen, Bänder etc. ausgewalzt.

In der Fabrik von HANCOCK wird die Reinigung der Gutta-Percha in folgender Weise ausgeführt. Dort bringt man die Spähne in einen Wasserbehälter, dessen Wasser mittelst Dampf auf 100° erhitzt ist, und rührt stark um. Durch die Erwärmung werden die Spähne klebend und können leicht durch Zusammendrücken in Ballen geformt werden. Diese kommen hierauf in einen cylinderförmigen Behälter, in welchem sich eine mit Zähnen besetzte Walze dreht und durch welche die Gutta-Percha in feine Theilchen zerrissen wird. Diese werden mittelst Wasser in einen Behälter gespült, in dem sich die Gutta-Percha an der Oberfläche der Flüssigkeit, die Unreinigkeiten auf dem Boden ansetzen.

Anstatt die Gutta-Percha, wie dies weiter oben angegeben wurde, direct nachdem sie aus dem Waschapparat herauskommt, endgültig zu formen, ist es vortheilhafter, sie zuerst bloss in Platten auszuwalzen und sie dann zur Umformung wiederzuerwärmen und zu erweichen. Dies geschieht in einem halbkugelförmigen Kessel aus Eisen mit doppelten Wandungen, zwischen welche zur Erhitzung der Gutta-Percha auf 112—115° Dampf von 153° und 5 Atmosphären Druck geleitet werden kann. Indem die Gutta-Percha auf diese Weise wiedererwärmt wird, erweicht sie einerseits zu einer steifteigigen, plastischen Masse, als welche sie leicht zu formen ist, andererseits wird sie dadurch von noch anhaftendem Wasser befreit. Das letztere ist nicht unwesentlich,

denn man erhält dadurch sowohl ein solideres Material als auch eine bei Vereinigung einzelner Stücke leichter und vollständiger haftende Masse.

Payen schlägt vor für den Fall, dass der Weingeist sehr billig ist (100 Liter 50 Francs), die Gutta-Percha zum Zweck ihrer Reinigung einem Waschprozess mit dieser Flüssigkeit zu unterwerfen, weil durch dieselbe auch die der Gutta-Percha nachtheiligen Bestandtheile Albane und Fluavile ausgewaschen würden. Um dahei Alkoholverlust möglichst zu vermeiden, empfiehlt er zur Ausführung dieser Operation den weiter oben beschriebenen Apparat zur Entfettung und Entölung verschiedener Rückstände mittelst Schwefelkohlenstoff.

In Folgendem sind eine Reihe von Veränderungen und Verbesserungen, die Leverd zur Reinigung der Gutta-Percha eingeführt hat, beschrieben.

Die vollständige Zerkleinerung der rohen Gutta-Perchablöcke wird nach ihm mit einer Maschine ausgeführt, die Fig. 56 und 57 abgebildet ist. Die Blöcke werden zuerst mittelst einer Circularsäge in unregelmässige Prismen zerschnitten und diese auf einem Tisch D gegen eine Reibtrommel geführt. Die letztere ist 15 Centimeter breit, hat einen



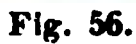

Fig. 56.


Fig. 57.

Durchmesser von 30 Centimeter und ist auf ihrer ganzen Peripherie mit Reihen starker, spitzer, gebogener Stahlzähne besetzt, so zwar, dass die Zähne der ersten Reihe vor die Lücken der zweiten Zahnreihe zu stehen kommen etc., wie dies aus Fig. 57 ersichtlich ist. Um die Zerreissung zu befördern, fliesst fortwährend ein schwacher Strahl von Wasser auf die in schwacher Drehung sich befindende Trommel.

Die zerkleinerte Gutta-Perchamasse wird hierauf gewaschen. Es geschieht dies in drei Cuven von je 10 Hectoliter Wasser oder drei Bassins von 3 Meter Länge, 1 Meter 33 Centimeter Breite und 1 Meter Tiefe, die miteinander durch gerade Röhren oder durch Heber commu-

niciren. Das Waschwasser gelangt aus dem dritten Behälter in den zweiten, von dem zweiten in den ersten und fliesst von hier ab, so dass auf diese Weise die schon gewaschene Gutta-Percha mit immer reinerem Wasser in Berührung kommt.

Die gewaschene Masse wird auf einer geneigten Tenne ausgebreitet, auf welcher das Wasser abfliesst. Zur weiteren Trocknung wird es zwischen einem Walzwerk, dessen Walzen 1 Meter Länge und 40 Centimeter Durchmesser haben und die von Innen durch Dampf erhitzt sind, zu äusserst feinen Platten ausgewalzt. Diese dünnen Platten werden, so wie sie aus dem Walzwerk treten, von zwei Arbeitern gefasst, auf die doppelte Breite ausgezogen und die Holztheile, die noch in der Masse geblieben waren und die in diesen feinen Blättern dann leicht zu erkennen sind, entfernt. Man lässt sie hierauf, um sie zu trocknen, einige Zeit an der Luft liegen.

Die letzten Reste Feuchtigkeit werden durch Erhitzen entfernt. Der Apparat ist Fig. 58 abgebildet; er besteht aus einem flachen Kessel A mit doppelten Wandungen B, zwischen welche Dampf durch das Rohr und den Hahn C eingeleitet werden kann, so dass der Inhalt auf 110—115° erhitzt wird. Das verdichtete Wasser fliesst durch D in den Dampfkessel zurück. Der flache Kessel ist mit einem Deckel, bestehend aus drei beweglichen Stücken, bedeckt und ermöglicht so bequemer, als wenn er aus einem Stück bestünde, die Füllung und Wiederentleerung des Kessels. Sobald die Gutta-Perchamasse in diesem Apparat so lange erhitzt worden ist, dass keine Eeuchtigkeit mehr entweicht, giebt man sie in die Knetmaschine (Fig. 59), welche aus einem länglichen Kessel A besteht, der in der Figur im Querschnitt zu sehen ist. In diesem Kessel bewegen sich zwei in ihrer Längsrichtung cannelirte Walzen C, D, deren Cannelirungen ineinander eingreifen. Sie drehen sich nach entgegengesetzter Richtung in der Richtung der Pfeile und bewirken eine vollkommene Durchknetung der Gutta-Perchamasse. Um diese teigig zu erhalten, ist der Kessel mit doppelten Wandungen umgeben, zwischen welche durch die Röhre und den Hahn e Dampf geleitet werden kann, während das condensirte Wasser durch f nach dem Dampfkessel zurückfliesst.

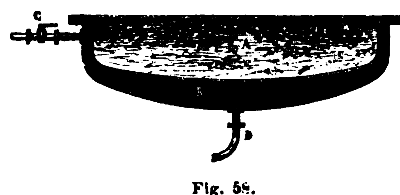


Fig. 58.



Fig. 59.

Der Kessel A ist 1 Meter lang, 80 Centimeter breit und 1 Meter tief und ist mit einem Deckel bedeckt.

Gewöhnlich ist in diesem Apparat die Durcharbeitung der Gutta-Percha zu einer gleichmässigen Masse nach einer Stunde vollendet und sie wird dann zur Auswalzung in Bänder, Riemen, Stränge, Fäden etc. in ein Walzwerk gegeben.

Der Teig, den man in der eben beschriebeneu Knetmaschine erhält, eignet sich auch sehr gut zur Herstellung runder Stränge oder Röhren mittelst einer Maschine, ähnlich einer Macaroni-Presse.

6. Herstellung von Strängen, Röhren, Platten, Fäden und anderen gepressten Gegenständen.

Tafel IV, Fig. 6, 7, 8, 9 u. 10 ist die Maschine für Stränge und Röhren abgebildet. Der Cylinder g wird mit dem Gutta-Perchateig beschickt und hat zur Erwärmung des letzteren auf circa 100° doppelte Wandungen, zwischen welche durch h Dampf geleitet werden kann. Der Teig wird mittelst des Kolbens f, der genau in den Cylinder passt, durch den conischen Ansatz i gepresst, der dem Teig die gewünschte Röhren- oder Strangform ertheilt. Der Kolben f wird mittelst einer Curbel durch die Zahnräder a und b und die Schraube c in Bewegung gesetzt. Die zuerst heraustretenden Röhren werden beseitigt, weil sie von der anfänglich noch in dem Apparat befindlichen Luft blasig sind. Aus dem Ansatz i treten die Gutta-Percharöhren in einen 10 Meter langen Kasten mit kaltem Wasser. Dieses umspült den Ansatz i und kühlt die Gutta-Perchamasse ab, so dass, sowie sie aus dem Ansatz heraustritt, sie eine hinreichende Festigkeit besitzt, um, wenn sie noch über eine 2 Meter lange Führungsstange hinweggegangen ist, ihre Form vollständig beizubehalten.

Festere und namentlich dichtere Röhren erhält man, wenn man die Gutta-Percha zuerst in weite Röhren presst und diese dann auf einer Streckbank auf das Zweifache ihrer Länge ausstreckt. Dadurch verlieren sie ihre poröse Structur und die ganze Masse wird fester, während sich zu gleicher Zeit das Lumen der Röhre vermindert.

Da der Cylinder bei der oben beschriebenen Röhrenpressmaschine von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden muss, entsteht dadurch einerseits ein beträchtlicher Zeitverlust, andrerseits kommt dadurch immer wieder Luft in den Cylinder, wodurch zu Anfang blasige Röhrenstücke entstehen. Nickels & Selby vermeiden diesen Nachtheil dadurch, dass sie anstatt des Kolbens ein Walzenpaar anbringen, das sich in entgegengesetzter Richtung dreht und auf die Gutta-Perchamasse in dem Pressraum drückt. Der Teig wird in dem Maasse durch die Walzen zugegeben,

als er in Form von Röhren durch den Ansatz heraustritt. Eine derartige Pressmaschine wirkt continuirlich und es können damit Röhren von beliebiger Länge hergestellt werden.

Runde Fäden aus Gutta-Percha. Dieselben werden ganz auf dieselbe Weise durch Pressung dargestellt, wie dies bei der Darstellung runder Kautschukfäden (S. 187) beschrieben ist.

Auch die Gutta-Perchaplatten werden auf dieselbe Weise dargestellt, wie dies S. 189 für Kautschukplatten beschrieben ist, nur wird bei der Gutta-Percha immer die auf 100—115° erhitzte plastisch gewordene Masse verwendet.

Bänder und vierkantige Fäden werden aus den Gutta-Perchaplatten hergestellt, indem man diese durch spitze, scharfe Messer, die gegen die Streckwalzen gerichtet sind, in ihrer Längsrichtung durchschneidet. Je nachdem man diese Messer weiter oder näher voneinander anbringt, entstehen mehr oder weniger breite Bänder oder auch Fäden. Die zerschnittenen Bänder oder Fäden gelangen, da sie noch weich sind, auf ein Tuch ohne Ende, auf welchem sie weitergeführt werden und erkalten.

Gepresste Gegenstände, Abdrücke von Medaillen etc. werden dadurch erhalten, dass man die durch Erwärmen plastisch gemachte Gutta-Percha in Formen presst und darin erkalten lässt.

7. Vulkanisiren der Gutta-Percha.

Da die Gutta-Percha die unangenehme Eigenschaft hat, schon bei 45—60° so zu erweichen, dass sie ihre Festigkeit verliert und zu vielen Zwecken, als Treibriemen für Maschinen in warmen Räumen, Zügel für Pferde etc. nicht brauchbar ist, hat man versucht, diese unangenehme Eigenschaft durch Vulkanisiren zu beseitigen. In der That hat die Gutta-Percha auch die Eigenschaft mit dem Kautschuk gemein, durch Erhitzen mit Schwefel eine eigenthümliche Veränderung zu erleiden.

Besser als Schwefel eignen sich zum Vulkanisiren der Gutta-Percha die unterschwefligsauren Salze des Bleis oder Zinks. Die Mischung, bestehend aus 100 Theilen Gutta-Percha und 15 Theilen der unterschwefligsauren Verbindung wird durch Zusammenkneten bei 100° bewerkstelligt, dann der geformte Gegenstand auf 140° erhitzt.

Ausser den eben angeführten Zusätzen sind noch eine grosse Anzahl Substanzen vorgeschlagen, die der Gutta-Percha, um ihre Eigenschaften zu modificiren, zuzusetzen sind. So von Hancock zur Herstellung fester, biegsamer Bänder, Riemen etc. ein Zusatz von Kautschuk; von Forster zur Anfertigung einer Mischung, die sich als Ueberzug von Kleidungsstoffen, Leder etc. eignen soll, ein Zusatz von

1 Theil Beinschwarz zu 4 Theilen Gutta-Percha. oder 2 Theilen Beinschwarz, 2 Theilen Kautschuk auf 4 Theile Gutta-Percha. Zur Herstellung von Pressfabrikaten schlägt er vor:

Gutta-Percha	4 Theile.
Beinschwarz	2 „
Arsenige Säure	1/16 „

Eine sehr harte Masse erhält man aus:

Gutta-Percha	3 Theile.
Knochenmehl	1 „
Pfeifenthon	1/2 „

8. Isolirung der Telegraphendrähte mittelst Gutta-Perchaüberzug.

Versuche, den Kupferdraht bei Telegraphenleitungen mittelst Gutta-Perchaüberzuges zu isoliren, hat zuerst SIEMENS angestellt und es wurden auch mehrere unterirdische Telegraphenleitungen mit nach seinem Princip isolirten Kupferdrähten ausgeführt, die sich nur aus dem Grund nicht bewährt haben, weil die Gutta-Percha von Thieren zerfressen wurde. Ausgezeichnet eignet sich aber diese Art der Isolirung für unterseeische Telegraphenleitungen, und es sind jetzt schon eine Menge von Seestädten auf diese Weise miteinander in telegraphischer Verbindung, allein zwischen Europa und Amerika sind jetzt drei solcher Leitungen: die zwei englisch-amerikanischen und das französisch-amerikanische Kabel.

Die Umhüllung des Kupferdrahtes geschieht mit einem ganz ähnlichen Apparat, wie er zum Pressen von Gutta-Percharöhren S. 224 beschrieben wurde. Es befindet sich bloss gegenüber dem Formansatz des Presscylinders innerhalb des Pressraumes ein durchbohrter Block, durch dessen Durchbohrung der Draht hervortritt, dann mit dem Gutta-Perchateig, und von diesem umhüllt, durch den Formansatz heraustritt. Dabei wird der Draht durch die Reibung der Gutta-Perchamasse selbst mit herausgezogen. Sollen mehrere Drähte zu gleicher Zeit umhüllt werden, so bringt man einen Block mit der entsprechenden Anzahl Durchbohrungen an, durch welche die Kupferdrähte heraustreten.

Das Kabel, welches 1858 zwischen England und Amerika gelegt wurde, besteht aus einem Kern aus 7 Kupferdrähten, wovon 6 um einen herumgelegt sind. Um diese herum befindet sich eine dreifache Gutta-Perchaumhüllung; diese ist bekleidet mit einer Polsterung aus Hanf, der mit Theer getränkt wurde, und darüber spiralig gewunden 18 Drähte weichen Eisendrahtes.

Das Kabel von 1866 besteht ebenfalls aus einem Kern von 7

Kupferdrähten, welche in CHATTERTON'sche Masse gehüllt sind; darüber 4 Lagen Gutta-Percha, abwechselnd mit 4 Lagen CHATTERTON'scher Masse, und zuletzt 10 verzinkte Eisendrähte, jeder mit Manillagarn umwickelt, welches mit Theer getränkt ist. Ganz ähnlich ist auch das englisch-amerikanische Kabel von 1865 isolirt.

Die Isolirung des französisch-amerikanischen Kabels ist ebenfalls nahezu dieselbe: 4 Lagen Gutta-Percha mit Zwischenlagen von CHATTERTON'scher Mischung. Der Kern, 7 Kupferdrähte, ist etwas stärker als bei den vorigen. Die äusserste Umhüllung bilden mit Hanf umsponnene, galvanisirte Eisendrähte aus Bessemer-Stahl.

9. Anwendung der Gutta-Percha.

Die Anwendung der Gutta-Percha ist eine ungemein mannigfaltige. In Folgendem sind diejenigen aus Gutta-Percha anzufertigenden Gegenstände aufgeführt, welche sich GOODYEAR* durch Patent sichern liess:

Ringe aller Art, Schreibtafeln, Schachteln und Büchsen, Kleider-, Zahn- und Haarbürsten, Flaschen, Becken, Schläuche, Fässchen, Barometer, Billards, Schnallen, Knöpfe, Krückenstöcke, Gehäuse zu Uhren und Chronometern, Daguerreotyps und Instrumenten, Oblaten- und Federschachteln, Arbeits- und Schwefelhölzchenschachteln, Ohrgehänge, Fussbadewannen, Sitzbäder, Thürknöpfe, Verkleidungen, Ueberzüge der Schiffsplanken, Binden und andere Bandagentheile, Planen oder Wagendecken, Holzkasten, Holznachahmung, Sattelgestelle, Spindeln zum Spinnen, Fasshähne, Schmucksachen, Fischbeinbarden, Hefte und Griffe, Stöcke, Körbe, Becher, Bücher- und Brieftaschendeckel, künstliche Korallen, Gerippe zu Rettungskähnen, Modewaarenkasten, Stuhlkissen, militärische Kopfbedeckungen, Leuchter, Flaschenfutter, Armleuchter, Gesimse, Kränze und Zimmerverzierungen jeglicher Art, Helme, Fischmesser, Flinten- und Pistolenkolben, Scharniere, Instrumentenschlüssel, Spiegel-, Bilder- und andere Rahmen, Petschafte, wasserdichte Koffer, Stühle, Papiermesser, Trinkgeschirre aller Art und Form, Siebe, Schachbretter, chirurgische Gegenstände, Kragsteine und Stützen, allerlei Schuhwerk, Schuhsohlen, Schuhanzieher etc., Wandverkleidungen in Bergwerken, Bottiche, Wannen etc., Damensteine, Winkelmaasse, Dintenfässer, Schachspiele und Figuren, militärische Ausrüstungen, Trichter, Hutkapseln, Schirme, Windschirme, Steigbügel, Schwimmer, Gabeln, Hufeisen, Pistolenholfter, Klempnerwaaren, Telegraphendrähte, Peitschen, Lehnstühle, Wagengarnituren, Patronentaschen, geometrische Instrumente, Globen, Eierbecher, Gasmesser, Jagdtaschen, Harnische, Pferde-

* DINGLER's Journal B. 139, S. 381.

geschirr, Perspective, Brillengestelle etc., Gagatnachahmung, Musikinstrumente aller Art, Spielsachen und Spiele, Spielmarken, Sackbänder, Fischleinen, Lampen, künstliche Glieder, Feldgeräthe, Maasse für Flüssigkeiten, emaillirte Pferdemundstücke, Medaillons, Reisekoffer, Zierrathen, Handhaben und Hefte aller Art, Formen, Schreibfedern, nachgeahmter Marmor, Muffe, Meter- und Linienmaasse, Reisebestecke, Schüsselunterlagen, Weberschiffchen, geflochtene Körbchen, allerlei Verzierungen, allerlei Körbe, allerlei Kämme, Schreibpulte, Schüsseln, Töpfe, Geldtaschen, Cigarrenkapseln, Blumentöpfe, Bleistiftfassungen, Pfeifen, Kutschen- und Thürfelder, Rollen, Sandbüchsen, Pulverhörner, Claviere, Federhalter, Beschläge für Feuergewehre, Klammern für Vorhänge, Wagschalen, Schaufeln, Degengriffe, Sprachröhren, Schlittschuhe, Regen- und Sonnenschirmstäbe, Möbelfourniere, Perlen (Nachahmung des Gagat, Knochen, Schildpatt, Horn, Elfenbein etc.), Kaffeebretter, Uhrkissen, Mantelsäcke, Lineale, Wagenräder, Möbelrollen, Walzen für Druckereien u. dergl., Cylinder für Spinnereien, Serviettenringe, Wasser- und Feuerlöscheimer, hydraulische Blasebälge, Spritzen und Pumpen, Soldatentaschen, Pfeifen, Stethoskope, Standbilder, Zuckerdosen, Untersätze, Garnituren zu Lampen, Wanduhren etc., Triktrakspiele, Röhren zu allerlei Badevorrichtungen, Siebe für Kaffee, Kaminrohre, Ofenröhren etc., elastische Röhren, Orgelpfeifen, Dachziegel, Fernröhren, Triangel, Thermometer, Theekannen, Tasten für Pianos und andere Instrumente, Schiffsgeräthe etc., Fuhrwerke aller Art, Schalen, Felleisen, Vasen, Violinen, Schrauben zum Ersatz der Holzschraube etc.

Schweflige Säure.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften. 2. Fabrikation. 3. Anwendung.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die wasserfreie schweflige Säure hat die Zusammensetzung SO^2 oder $S\Theta^2$ und ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das sich aber bei — 10° zu einer farblosen Flüssigkeit condensiren lässt. Das specifische Gewicht der gasförmigen schwefligen Säure ist = 2,247, das der flüssigen = 1,490. Wenn die flüssige schweflige Säure verdampft, so bindet sie plötzlich grosse Mengen von Wärme, es entsteht also in der Umgebung eine sehr rasche Erniedrigung der Temperatur. Man bedient sich dieser Eigenschaft der flüssigen schwefligen Säure in Laboratorien zur Hervorbringung hoher Kältegrade. Giesst man z. B. flüssige schweflige Säure über die mit etwas Watte umwickelte Kugel eines Alkohol-Thermometers, so sinkt es bis bis auf — 50 bis — 60°, das Quecksilber eines Quecksilber-Thermometers erstarrt sofort. Ferner, wenn man Chlorgas, Ammoniakgas etc. durch eine Kugelröhre leitet, deren Kugel mit Watte umwickelt ist und mit schwefliger Säure benetzt wird, werden sie zu Flüssigkeiten verdichtet.

Wird sie unter der Luftpumpe verdampft, so sinkt die Temperatur bis auf — 80° und der noch nicht verdampfte Theil derselben erstarrt zu einem festen Körper.

Die schweflige Säure hat einen eigenthümlichen, penetranten Geruch, der sich unter Anderem bemerklich macht beim Verbrennen der Schwefelhölzchen, überhaupt beim Verbrennen des Schwefels.

Sie löst sich mit Leichtigkeit in Wasser auf; dabei nimmt das specifische Gewicht des Wassers mit steigendem Gehalt an schwefliger Säure zu. Das specifische Gewicht giebt desshalb einen Anhaltspunkt für die Menge der in einer Lösung enthaltenen schwefligen Säure.

Tabelle von ANTHON für den Gehalt einer wässrigen Lösung an schwefliger Säure.

Spec. Gewicht	Gehalt in p.C.	Spec. Gewicht	Gehalt in p.C.
1,046	9,54	1,020	4,77
1,036	8,59	1,016	3,82
1,031	7,63	1,013	2,86
1,027	6,68	1,009	1,90
1,023	5,75	1,005	0,95

100 Volumen Wasser lösen bei 0° C. 68,8 Volumen des Gases, bei 10° C. 51,4 Volumen, bei 20° C. nur noch 36,2 Volumen. Diese Verschiedenheit der Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser bei verschiedenen Temperaturen war schon die Quelle von Unglücksfällen, die dadurch entstanden, dass man ein bei niederer Temperatur gesättigtes Wasser in Flaschen füllte und hermetisch verschloss. Kommen derartige Flaschen in einen Raum von gewöhnlicher Temperatur, so wird schwefligsaures Gas, das sich nicht mehr alles in dem Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen kann, frei, und wenn nicht der Stöpsel herausgedrückt wird, springt die Flasche.

Eine Lösung der schwefligen Säure kurze Zeit zum Sieden erhitzt, giebt sämmtliches Gas ab.

Die schweflige Säure verbindet sich chemisch mit Wasser zu der Verbindung SO^2, HO oder $\left.\begin{matrix}SO\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$; ausserdem existirt eine Verbindung $SO^2 + 15HO$ oder $SO^2 + 15H^2O$, welche als blättrig-krystallinische Masse gebildet wird beim Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure in Wasser, das auf 0° abgekühlt ist.

Die schweflige Säure oxydirt sich sehr leicht zu Schwefelsäure, ist desshalb ein kräftiges Reductionsmittel. Schon beim Stehen der wässrigen Lösung der schwefligen Säure am Licht in Berührung mit Luft bildet sich Schwefelsäure. Will man desshalb eine schwefligsaure Lösung, ohne dass sich darin Schwefelsäure bildet, längere Zeit aufbewahren, so müssen die Flaschen ganz damit angefüllt und im Dunkeln aufbewahrt werden; auch ist es nothwendig, das Wasser, um die darin gelöste Luft auszutreiben, vor dem Einleiten der schwefligen Säure auszukochen.

Auch aus chemischen Verbindungen nimmt sie mit Leichtigkeit Sauerstoff auf. So reducirt sie die Jodsäure zu Jod, die Uebermangansäure zu Manganoxyd oder Manganoxydul, schlägt aus Lösungen von Silberoxyd- und Quecksilberoxydsalzen metallisches Silber, resp. Quecksilber nieder.

Für die Technik von äusserster Wichtigkeit ist ihre Wirkung auf Salpetersäure, welche durch die schweflige Säure zu Stickoxyd reducirt wird. Dieser Prozess spielt bei der Fabrikation der Schwefelsäure (siehe diese) eine höchst wichtige Rolle.

Die schweflige Säure zersetzt den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung des Schwefels sowohl aus der ersteren als auch aus der letzteren Verbindung nach folgender Gleichung:

$$SO^2 + 2HS = 2HO + 3S \text{ oder:}$$

$$SO^2 + 2{H \atop H}\}S = 2H^2O + 3S$$

Diese Umsetzung geht jedoch nur bei Gegenwart von Wasser vor sich. Trocken wirken die beiden Gase nicht aufeinander.

Eine sehr wichtige Eigenschaft der schwefligen Säure ist ferner ihre bleichende Wirkung auf Pflanzenfarben, namentlich desshalb, weil das gewöhnliche Bleichmittel, das Chlor, zum Bleichen stickstoffhaltiger Stoffe nicht benützt werden kann. So werden Seide und Wolle, Federn, Strohgeflechte etc. durch Chlor gelb und müssen desshalb mit schwefliger Säure gebleicht werden.

Auf vollkommen trockene organische Farbstoffe wirkt sie nicht ein, es muss desshalb beim Bleichen mit schwefliger Säure immer für Gegenwart von Wasser gesorgt werden. Die Art und Weise der Wirkung derselben beim Bleichen ist noch nicht genau ermittelt, doch muss man jedenfalls zwei Arten der Wirkung unterscheiden, denn es giebt Pflanzenfarben, die nach dem Bleichen mit schwefliger Säure durch Behandlung mit ganz verdünnten Säuren wieder zum Vorschein kommen, und solche, welche nicht wiederhergestellt werden können. So z. B. wird der rothe Farbstoff der Rosen durch schweflige Säure vollkommen gebleicht; taucht man aber eine derartig gebleichte Rose in sehr stark verdünnte Schwefelsäure, so kommt der rothe Rosenfarbstoff wieder zum Vorschein. Der rothe Farbstoff der Rothrüben, der durch schweflige Säure ebenso gebleicht wird, kann dagegen durch kein Mittel wiederhergestellt werden. In ersterem Falle nimmt man an, die schweflige Säure wirke bloss bleichend dadurch, dass sie sich mit dem Farbstoff der Rose zu einer salzartigen, farblosen Verbindung vereinige, aus welcher Verbindung man den Farbstoff durch verdünnte Säuren wieder abscheiden kann; in letzterem Falle, bei der Bleichung des Rothrüben-Farbstoffs, dass der Farbstoff durch Einwirkung der schwefligen Säure und zwar durch Reduction vollständig zerstört werde.

Gewisse Farbstoffe, so namentlich gelbe, auch der grüne Farbstoff der Blätter, das Chlorophyl, werden durch schweflige Säure gar nicht gebleicht.

Die schweflige Säure wirkt auch conservirend auf gewisse organische Substanzen, insofern sie Gährung und Fäulniss derselben verhindert. Die Wirkung beruht wahrscheinlich darauf, dass die Ferment-Organismen in schwefliger Säure nicht leben können.

2. Fabrikation.

Es giebt verschiedene Methoden der Gewinnung der schwefligen Säure. Die wesentlichsten sind die durch Verbrennen von Schwefel und

Schwefelmetallen, und durch Reduction der Schwefelsäure. Es sollen nur die wichtigsten Methoden vorgeführt werden.

I. Fabrikation der schwefligen Säure durch Verbrennen von Schwefel. — Zur Darstellung flüssiger, wässriger, schwefliger Säure oder von Laugen, die die schweflige Säure an Kali, Natron oder Kalk gebunden enthalten, kann nachfolgender Apparat (Fig. 60) angewendet werden.

Auf der Sohle des Schwefelofens A wird in einem Blechgefäss Schwefel verbrannt. Die heissen Verbrennungsgase (schweflige Säure)

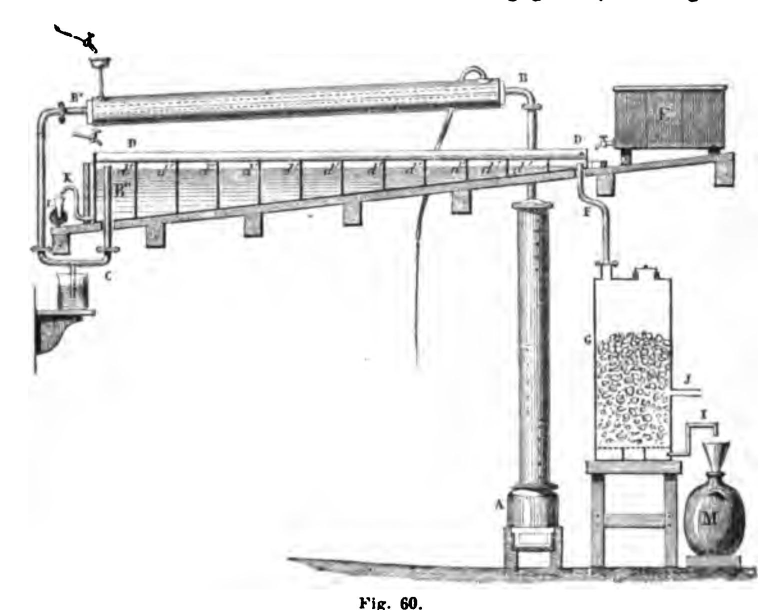


Fig. 60.

werden durch ein Ansatzrohr in das Kühlrohr BB' und von da durch C in das lange Bleigefäss B''-geleitet. Der Boden desselben ist geneigt und in seinem Inneren sind Scheidewände d'd' angebracht, die auf den Seiten abwechselnd unterbrochen sind, wie dies die Horizontalprojection des

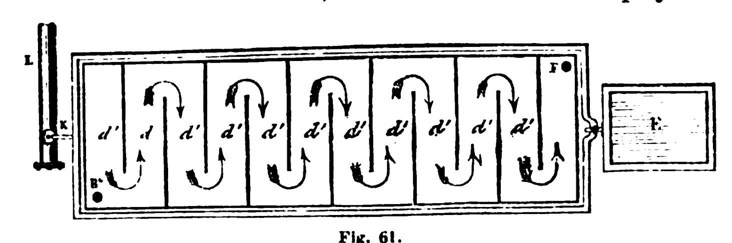


Fig. 61.

Apparates Fig. 61 zeigt. Der ganze Behälter ist mit einem Deckel verschlossen, der von oben durch aufgegossenes kaltes Wasser kalt er-

halten wird. Die Flüssigkeit — Wasser-, Soda-, Pottaschenlösung, Kalkmilch — fliesst aus dem Behälter E in den obersten Theil des Absorptionskastens, fliesst von der ersten Abtheilung in die zweite, dritte u. s. w. und fliesst endlich aus der letzten durch die Röhre K und den Kanal L ab. Die schweflige Säure macht den entgegengesetzten Weg, sie tritt zuerst in die unterste Abtheilung, von da in die folgende etc. in der Richtung der Pfeile (Fig. 61), zuletzt in die oberste und von da durch F aus. Da jedoch auf diesem Wege nicht sämmtlliche schweflige Säure absorbirt wird, leitet man sie noch in ein Gefäss G, welches mit nassen Sodakrystallen angefüllt ist. Das Natron bindet die letzten Reste der schwefligen Säure, während die dadurch freigemachte Kohlensäure durch J in einen Schornstein entweicht.

Das schwefligsaure Natron, das hiebei gebildet wird, ist in Wasser löslicher als das kohlensaure Natron, fliesst desshalb in Wasser gelöst durch den im unteren Theil des Gefässes G befindlichen Siebboden herab und gelangt durch I in den untergestellten Ballon M.

Will man die schweflige Säure anstatt von Wasser von Kalkmilch absorbiren lassen, so muss eine Vorrichtung angebracht werden, durch die der Kalk aufgerührt wird.

Calvert empfiehlt zur Herstellung wässriger schwefliger Säure, das Gas von unten in einen 40′ hohen, 4′ weiten, mit Bimssteinstücken angefüllten Thurm zu leiten, während von oben über die Bimssteinstücke herab ein continuirlicher, schwacher Strom von Wasser tröpfelt.

Ueber die Erzeugung gasförmiger schwefliger Säure zum Bleichen und bei Fabrikation der Schwefelsäure siehe diese Artikel.

II. Fabrikation der schwefligen Säure durch Reduction der Schwefelsäure. — Obgleich diese Art der Gewinnung der schwefligen Säure entschieden kostspieliger ist als die vorhin beschriebene, wird sie doch noch manchmal angewendet.

Zur Desoxydation der Schwefelsäure, um sie in schweflige Säure überzuführen, können verschiedene reducirende Substanzen angewendet werden. Die hauptsächlichsten sind die folgenden:

1) Kohle. Ein Apparat zur Reduction der Schwefelsäure mittelst Kohlen ist Fig. 62 auf folg. Seite abgebildet. Er besteht aus zwei oder drei Ballons A aus Glas oder Thon, die in einem einzigen Ofen stehen und von unten mittelst eines Sandbades erhitzt werden. Sie sind bis zur Hälfte mit Kohle und concentrirter Schwefelsäure angefüllt, welche beim Erwärmen nach folgender Gleichung aufeinander einwirken:

$$2(SO^3, HO) + C = CO^2 + 2HO + 2SO^2 \text{ oder}$$

$$2\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2 + C = CO^2 + 2\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + 2SO^2.$$

Immer entsteht dabei aber auch eine geringe Menge Kohlenoxydgas. Die Hauptmasse des entweichenden Gases besteht jedoch aus schwefliger

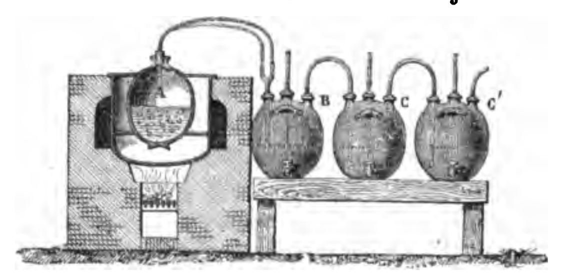


Fig. 62.

Säure und Kohlensäure, welche beiden Gase durch ein weites Entbindungsrohr in drei Vorlagen, nach Art der WOULF'schen Flaschen eingerichtet, geleitet werden. Dieselben sind bis $^1/_3$ oder $^1/_2$ ihrer Höhe mit Wasser angefüllt und dient die erste als Waschflasche für das mit übergerissener Schwefelsäure noch verunreinigte Gas, während in den beiden folgenden die schweflige Säure absorbirt wird. Die Kohlensäure entweicht aus C' in die Luft. Sobald das Wasser der Vorlagen mit schwefliger Säure gesättigt ist, lässt man die Lösung durch Hähne, die nahe über dem Boden der Flaschen angebracht sind, ausfliessen. Statt mit Wasser können die Vorlagen auch mit Lösungen von kohlensauren Alkalien beschickt werden. Man erhält dann Laugen, die schwefligsaures Kali oder schwefligsaures Natron gelöst enthalten.

Statt der Ballons wendet man zum Erhitzen der Schwefelsäure und der Kohle mit Vortheil Retorten an, die man zur Hälfte mit dem Gemisch anfüllt und in Sandbädern erhitzt.

2) Reduction durch Metalle. Die Darstellung der schwefligen Säure durch Reduction der Schwefelsäure mit Metallen wird hauptsächlich im Kleinen in chemischen Laboratorien ausgeführt. Man bedient sich dazu am besten des Kupfers, welches nach folgender Gleichung auf die Schwefelsäure einwirkt:

$$2(SO^3, HO) + Cu = CuO, SO^3 + 2HO + SO^2$$

oder:

$$2\left(\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + Cu = \begin{matrix}SO^2\\Cu\end{matrix}\Big\}O^2 + 2\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + SO^2.$$

Das Kupfer wird in Form von Blechstücken (es können dazu auch unreine Abfälle benützt werden) oder von Drehspähnen in einen geräumigen Glaskolben oder eine Retorte gebracht und mit seinem zwei- bis dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure übergossen. Nachdem

man das Entwicklungsgefäss mittelst einer Glasröhre mit einer Woulf'schen Waschflasche und diese mit dem Gefäss, in welchem das Gas durch Wasser absorbirt werden soll, in Verbindung gesetzt hat, erwärmt man die Schwefelsäure mit dem Kupfer auf einem Sandbad allmälig bis gegen den Siedepunkt der Schwefelsäure. Alsbald beginnt die Gasentwicklung, die so lange anhält, als noch unzersetzte Schwefelsäure und metallisches Kupfer vorhanden sind und die Temperatur auf der gleichen Höhe erhalten wird. Gegen Ende empfiehlt es sich, mit der Temperatur etwas zu steigen.

3) Reduction durch Schwefel. Wenn man 6 Theile Schwefelsäure mit 1 Theil Schwefel zusammen erhitzt, so findet eine sehr starke Entwicklung von schwefliger Säure statt nach folgender Gleichung:

$$2(SO^3, HO) + S = 3SO^2 + 2HO$$

oder:

$$2\left(\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \Big) + S = 3SO^2 + 2\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O$$

Die Reaction wird dabei jedoch oft so stürmisch, dass zur Darstellung im Kleinen die Reduction mit Kupfer vorzuziehen ist.

Statt der freien Schwefelsäure kann man sich auch der schwefelsauren Salze zur Darstellung der schwefligen Säure bedienen. So erhält man nach Stolba beim Erhitzen eines Gemisches von 4 Theilen entwässertem Eisenvitriol und 1 Theil Schwefel eine ganz reine schweflige Säure.

Auch aus Kupfervitriol erhält man beim Erhitzen mit Schwefel schweflige Säure.

III. Fabrikation der schwefligen Säure aus Kiesen. Wenn man den Eisenkies und andere Schwefelmetalle bei Luftzutritt erhitzt, röstet, so wird das Metall zu Metalloxyd, der Schwefel zu schwefliger Säure, seltener zu Schwefelsäure, die sich mit dem Metalloxyd verbindet, oxydirt. Es ist dies ein Prozess, der bei der Verhüttung sämmtlicher Kiese verläuft. Die dabei entstehende schweflige Säure liess man früher allgemein in's Freie entweichen, was nicht bloss den Nachtheil hatte, dass dadurch eine noch verwerthbare Substanz verloren ging, sondern auch den, dass dadurch die benachbarte Vegetation geschädigt wurde. Jetzt wird diese schweflige Säure an vielen Orten aufgefangen, in Bleikammern geleitet und zur Gewinnung der Schwefelsäure verwendet; ja man ist so weit gegangen, solche Schwefelkiese geradezu zum Zweck der Darstellung der schwefligen Säure in geeigneten Oefen zu rösten.

Der Schwefelkies oxydirt sich dabei nach der Gleichung:

$$2FeS^2 + 11O = Fe^2O^3 + 4SO^2.$$

Endlich sei hier noch erwähnt, dass man auch schweflige Säure fabriciren kann durch Glühen eines innigen Gemisches von 4 Theilen Schwefel mit 6 Theilen Mangansuperoxyd (Braunstein) in Thonretorten. Die Reaction verläuft dabei nach folgender Gleichung:

$$2S + MnO^2 = MnS + SO^2.$$

Mit dem Schwefelmangan bleibt im Rückstand immer etwas Manganoxyd, was von nicht zur Wirkung auf Schwefel gelangtem, geglühtem Braunstein herrührt.

Ausserdem entsteht bei einer Menge von chemischen Prozessen, deren man sich in der Technik bedient, schweflige Säure als Nebenproduct: bei der Fabrikation des Glases, falls Glaubersalz angewendet wird, bei der Darstellung des Ultramarins, bei der Verseifung der Fette mit Schwefelsäure zur Abscheidung der Stearinsäure, beim Verbrennen kieshaltiger Brennmaterialien etc.

8. Anwendung.

Die schweflige Säure hat eine sehr ausgedehnte Anwendung, die wichtigste ist jedenfalls die zur Gewinnung der englischen Schwefelsäure. Sehr wichtig ist ferner die Anwendung der schwefligen Säure als Bleichmittel. Sie dient vorzüglich zum Bleichen von Wolle und Seide, weil diese Stoffe in Folge stickstoffhaltiger Bestandtheile beim Bleichen mit Chlor gelb werden; ferner bleicht man damit Getreide- und Kartoffelstärke, Rohzucker, Malz etc.

Sie wird ferner verwendet als Desinfectionsmittel, wobei sie einerseits Miasmen zerstört, andererseits übelriechende Stoffe, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium etc. zersetzt. Nicht minder wichtig ist sie als Mittel znr Conservirung des Weines, der Hopfen und anderer Stoffe.

Calvert empfiehlt, dem Zuckersaft vor dem Verkochen im Vacuum $^1/_{100}$ schweflige Säure von 10 p.C. zuzusetzen, um die Färbung der entstehenden Sirupe zu vermindern, sowie auch eine allenfalls eingetretene Gährung aufzuheben.

Endlich sei hier noch erwähnt, dass man Cadaver durch Injection von schwefliger Säure, die mit überschüssigem Zink behandelt war, für 8—14 Tage zu anatomischen Versuchen conserviren kann. Die hiebei wirkende Substanz ist jedoch nicht allein die schweflige Säure, sondern schwefligsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd.

Schwefelsäure.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen. 3. Zusammensetzung und Eigenschaften 4. Fabrikation der englischen Schwefelsäure. 5. Concentration derselben. 6. Fabrikation der Schwefelsäure aus Kiesen. 7. Nordhäuser Vitriolöl (rauchende Schwefelsäure). 8. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Höchst wahrscheinlich ist der arabische Chemiker GEBER, der im 8. Jahrhundert in Spanien lebte, der erste, der die Schwefelsäure darstellte, wenigstens kann der sogenannte „Spiritus“, den er beim Glühen des Alauns beobachtete, kaum etwas Anderes gewesen sein. Später, im 12. Jahrhundert, spricht ALBERTUS MAGNUS von einem spiritus vitreoli romani, der ebenfalls Schwefelsäure gewesen sein muss. Genau und ausführlich wurde dagegen die Darstellung der Schwefelsäure erst von BASILIUS VALENTINUS im 15. Jahrhundert beschrieben, doch hielt er die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Schwefelsäuren noch für verschiedene Stoffe. LIBAVIUS erkannte die Identität der nach verschiedenen Methoden dargestellten Schwefelsäuren.

Ueber die Zusammensetzung der Schwefelsäure wurden in der Folge sehr viele Ansichten aufgestellt und bis zum Auftreten LAVOISIER's war am allgemeinsten die Ansicht STAHL's verbreitet, dass die Schwefelsäure ein Bestandtheil des Schwefels sei, trotzdem schon mehrere Chemiker, vor Allem MAYOW im 17. Jahrhundert, die ganz richtige Ansicht aufgestellt hatten, dass umgekehrt der Schwefel ein Bestandtheil der Schwefelsäure sei. Erst im Jahr 1777 stellte LAVOISIER die Zusammensetzung der Schwefelsäure genau fest und seit der Zeit hat sich die richtige Ansicht über die Zusammensetzung dieses Stoffes immer mehr verbreitet.

2. Vorkommen.

Die Schwefelsäure findet sich in der Natur nur sehr selten frei, d. h. nicht an Basen gebunden, was daher rührt, dass sie eine der stärksten Säuren ist und demnach grosse Neigung besitzt, sich mit den Oxyden der Metalle und anderen Basen zu vereinigen.

Ihr Vorkommen beschränkt sich auf das vulkanische. So enthält z. B. das Wasser des Rio vinagre, welcher Fluss den Anden in Südamerika entspringt, nach BOUSSINGAULT neben etwas Salzsäure 1/10 p.C. freie Schwefelsäure. Derselbe hat auch berechnet, dass dieser Fluss durch seine Quellen täglich über 38000 Kilogramm der Säure zu Tage fördert. Andere vulkanische Quellen der Anden enthalten ebenfalls Schwefelsäure. Ein sehr schwefelsäurereiches Quellwasser befindet sich ferner in Neu-Granada. Es ist eine heisse Quelle des 3800 Meter hohen Vulkans Paramo de Ruiz, deren Wasser nach LEWY 1/4 p.C. freie Schwefelsäure enthält. Das Wasser ist 69,4° warm und enthält ausser der freien Schwefelsäure auch noch freie Salzsäure.

Ungleich verbreiteter findet sich die Schwefelsäure in der Natur in Verbindung mit Basen. Die wichtigsten sind: Gyps (schwefelsaurer Kalk), Schwerspath (schwefelsaurer Baryt), Cölestin (schwefelsaurer Strontian), Bittersalz (schwefelsaure Magnesia), Bleivitriol (schwefelsaures Bleioxyd), Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul), Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd), Alaunstein (schwefelsaures Thonerde-Kali) etc. etc.

8. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die Schwefelsäure existirt in wesentlich zwei verschiedenen Zuständen: wasserfrei als Anhydrid und wasserhaltig in Form verschiedener Hydrate. Technisch wichtig sind besonders das erste Hydrat der Schwefelsäure $\left(SO^3,HO \text{ oder } \begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\Big\} O\right)$, das in der englischen Schwefelsäure enthalten ist, und das Gemisch dieses ersten Hydrates mit wasserfreier Schwefelsäure: die Nordhäuser Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl.

1. Wasserfreie Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung SO^3 oder SO^3 und bildet in reinem Zustande eine weiche, asbestartige Masse von dem specifischen Gewicht = 1,97. Der Schmelzpunkt derselben wird sehr verschieden angegeben: nach Einigen liegt er bei 20—25°, nach Anderen über 100°, und es ist am wahrscheinlichsten, dass es zwei verschiedene wasserfreie Schwefelsäuren giebt, von welchen die eine unter 25°, die andere über 100° schmilzt. Der Siedepunkt der geschmolzenen Säure liegt bei circa 35° C. und sie bildet dabei farblose Dämpfe, die aber, sowie sie an feuchte Luft treten, ungemein dichte Nebel bilden.

Das Schwefelsäureanhydrid zeichnet sich vor Allem aus durch seine grosse Neigung, sich mit Wasser zu verbinden. Sie zieht z. B. schon an der Luft begierig die darin enthaltene Feuchtigkeit an und zerfliesst;

in Wasser geworfen verbindet sie sich damit unter lebhaftem Zischen und starker Erhitzung; organische Stoffe, welche die Elemente des Wassers in sich enthalten, wie Holz, Zucker, Stärke, Papier etc. verkohlen, wenn sie mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung kommen, was darauf beruht, dass die Schwefelsäure in Folge ihrer sehr stark wasserbindenden Kraft die Bildung von Wasser aus den in jenen organischen Stoffen enthaltenen Elementen Wasserstoff und Sauerstoff hervorruft, sich damit verbindet und den Kohlenstoff allein zurücklässt.

Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass die vollkommen wasserfreie Schwefelsäure blauen Lacmusfarbstoff nicht röthet, überhaupt den Charakter einer Säure erst annimmt, wenn sie wasserhaltig wird.

Am bequemsten erhält man das Schwefelsäureanhydrid durch schwaches Erwärmen des Nordhäuser Vitriolöls und Verdichten der Dämpfe in trockenen, kaltgehaltenen Vorlagen. Es entsteht auch, wenn man ein Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoffgas über fein vertheiltes Platin leitet.

2. Schwefelsäure-Semihydrat oder Subhydrat der Schwefelsäure. Es hat die Zusammensetzung

$$2SO^3,HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + S\Theta^3$$

und krystallisirt bei — 4 bis — 6° aus Gemischen des Schwefelsäureanhydrids mit dem ersten Hydrat der Schwefelsäure (SO^3,HO) aus.

3. Schwefelsäure-Monohydrat oder erstes Hydrat der Schwefelsäure. Zusammensetzung SO^3,HO oder $\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Es ist dies das bekannteste und verbreitetste Hydrat der Schwefelsäure und bildet den Hauptbestandtheil der englischen Schwefelsäure.

Das reine Hydrat schmilzt bei + 10,5° C., bleibt aber beim Wiederabkühlen lange unter der Schmelztemperatur flüssig. Es bildet in fester Form farblose Krystalle, im Uebrigen eine farblose, ölige Flüssigkeit. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 1,854, bei 12° = 1,842 und bei 24° = 1,834; es fängt bei 290° an zu sieden; dabei geht jedoch unter Zersetzung des Monohydrates zuerst eine geringe Menge Schwefelsäureanhydrid über, während zu gleicher Zeit der Siedepunkt fortwährend steigt. Er wird erst constant bei 338° und es destillirt dann eine Säure, welche $1\frac{1}{12}$ Aequivalent Wasser enthält. Das specifische Gewicht der jetzt überdestillirenden Säure ist bei 15° = 1,8426.

In diesem Verhalten liegt der Beweis, dass das reine Monohydrat nicht destillirt werden kann, was für die Technik insofern sehr wichtig

ist, als es in Folge dieses Verhaltens nicht möglich ist, reines Monohydrat der Schwefelsäure durch Rectifikation zu gewinnen.

Zur Darstellung des reinen Monohydrates giebt man zu gewöhnlicher englischer Schwefelsäure ungefähr 0,005 Theile Schwefelsäureanhydrid oder 0,015 Nordhäuser Vitriolöl und kühlt auf -6^0 ab. Es krystallisirt dann das reine Hydrat in Form prismatischer Krystalle heraus, von welchen man in einem kalten Raum die noch flüssige Schwefelsäure ablaufen lässt.

Das Monohydrat der Schwefelsäure besitzt ebenso wie das Anhydrid eine grosse Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, und wenn man es desshalb in Wasser giesst, findet eine bedeutende Temperaturerhöhung statt. Diese ist so bedeutend, dass man unter keinen Umständen Wasser zu der concentrirten Schwefelsäure giessen darf, weil dann die kleine Menge Wasser plötzlich in Dampf verwandelt wird und die Schwefelsäure umhergeschleudert werden kann. Will man concentrirte Schwefelsäure mit Wasser vermischen, so giesst man immer die Säure in einem dünnen Strahl in das Wasser.

Ebenso wie das Anhydrid wirkt auch das Monohydrat der Schwefelsäure zerstörend auf organische Stoffe ein, indem es ihnen Wasser entzieht und einen kohligen Rückstand hinterlässt. Es muss desshalb beim Arbeiten mit dieser Säure die grösste Vorsicht angewendet werden, denn sie erzeugt auf die Haut gebracht äusserst schmerzvolle Brandwunden.

4. Das Schwefelsäure-Bishydrat hat die Zusammensetzung $SO^3, 2HO$ oder $\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O$, scheidet sich unter 0^0 aus der englischen Schwefelsäure in Form rhombischer Prismen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei $+ 8^0$, sein Siedepunkt bei 224^0, sein specifisches Gewicht ist bei $15^0 = 1,785$.

Es giebt ausser den angeführten Hydraten noch verschiedene andere Hydrate der Schwefelsäure, die zwei, drei und vier Wasser auf ein Molekül Schwefelsäure enthalten.

In Folgendem ist eine Zusammenstellung der Schmelztemperaturen der verschiedenen Schwefelsäuren gegeben:

		Schmelztemperatur:
Schwefelsäure-Anhydrid	1. Modifikation . . .	$+ 20$ bis 25^0.
	2. „ . . .	$+ 100^0$.
Schwefelsäure-Monohydrat (SO^3, HO)	. . . .	$+ 10,5^0$.
„ „	+ Spur Anhydrid . .	-20^0.
Englische Schwefelsäure ($SO^3HO + {}^1/_{12}HO$)	. .	-20^0 bis -30^0.
Schwefelsäure-Semihydrat ($2SO^3, HO$)	. . . .	$+ 35^0$.

	Schmelztemperatur:
Schwefelsäure-Bishydrat ($SO^3, 2HO$)	+ 8°.
Schwefelsäure mit 3, 4 und 5 Wasser bleibt flüssig bei	— 20°.
unter der Luftpumpe bis bei	— 40°.

Wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Schnee oder gestossenem Eis mischt, so wird einerseits durch das Schmelzen des Eises in der Schwefelsäure Wärme gebunden, andererseits durch die Vereinigung des Wassers mit der Schwefelsäure Wärme frei. Vermischt man desshalb 1 Theil Schwefelsäure mit 4 Theilen Eis, so sinkt die Temperatur auf — 20°, denn dann überwiegt die Wärmemenge, welche durch das schmelzende Eis gebunden wird, die Wärmemenge, die durch die Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser frei wird; vermischt man dagegen 4 Theile Säure mit 1 Theil Eis, so überwiegt die freiwerdende Wärme diejenige, welche gebunden wird, um ein Bedeutendes und die Temperatur steigt bis gegen 100° C.

Das specifische Gewicht der Schwefelsäure sinkt mehr und mehr, je mehr man derselben Wasser zumischt. Die folgende Tabelle von Bineau giebt den Gehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure an Säurehydrat (SO^3, HO) und wasserfreier Säure (SO^3) bei verschiedenen specifischen Gewichten bei einer Temperatur von 15° C. an:

Spec. Gewicht	Säurehydrat in p.C.	Wasserfr. Säure in p.C.	Spec. Gewicht	Säurehydrat in p.C.	Wasserfr. Säure in p.C.
1,8426	100	81,63	1,398	50	40,81
1,842	99	80,81	1,3886	49	40,00
1,8406	98	80,00	1,379	48	39,18
1,840	97	79,18	1.370	47	38,36
1,8384	96	78,36	1,361	46	37,55
1.8376	95	77,55	1,351	45	36,73
1,8356	94	76,73	1,342	44	55,82
1,834	93	75,91	1,333	43	35,10
1,831	92	75,10	1,324	42	34,28
1,827	91	74,28	1,315	41	33,47
1,822	90	73,47	1,306	40	32,65
1,816	89	72,65	1.2976	39	31,88
1,809	88	71,83	1,289	38	31,02
1,802	87	71,02	1,281	37	30,20
1.794	86	70,10	1,272	36	29,38
1,786	85	69,38	1.264	35	28,57
1,777	84	68,57	1,256	34	27,75
1,767	83	67,75	1,2476	33	26,94
1,756	82	66,94	1,239	32	26,12
1,745	81	66,12	1,231	31	25,30
1,734	80	65,30	1,223	30	24,49
1,722	79	64,48	1,215	29	23,67
1,710	78	63,67	1,2066	28	22,85
1,698	77	62,85	1,198	27	22,03
1,686	76	62,04	1,190	26	21,22
1,675	75	61,22	1,182	25	20,40
1,663	74	60,40	1,174	24	19,58
1,651	73	59,59	1,167	23	18,77
1,639	72	58,77	1,159	22	17,95
1,627	71	57,95	1,1516	21	17,14
1,615	70	57,14	1,144	20	16,32
1,604	69	56,32	1,136	19	15,51
1,592	68	55,59	1,129	18	14,69
1,580	67	54,69	1,121	17	13,87
1,578	66	53,87	1,1136	16	13,06
1,557	65	53,05	1,106	15	12,24
1,545	64	52,24	1 098	14	11,42
1,534	63	51,42	1,091	13	10,61
1,523	62	50,61	1,083	12	9,79
1,512	61	49,79	1,0756	11	8,98
1,501	60	48,98	1,068	10	8,16
1,490	59	48,16	1,061	9	7,34
1,480	58	47,34	1.0536	8	6,53
1,469	57	46,53	1,0464	7	5,71
1,4586	56	45,71	1,039	6	4,89
1,448	55	44,89	1.032	5	4,08
1,438	54	44,07	1,0256	4	3,26
1,428	53	43,26	1,019	3	2,445
1,418	52	42,45	1,013	2	1,63
1,408	51	41,63	1,0064	1	0,816

Die folgende Tabelle ist ebenfalls von BINEAU und giebt den Procentgehalt an Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure bei verschiedenen Graden BAUMÉ. Temperatur 15°.

Grad BAUMÉ	Säurehydrat in p.C.	Wasserfr. Säure in p.C.	Grad BAUMÉ	Säurehydrat in p.C.	Wasserfr. Säure in p.C.
5	5,4	4,3	49	61,1	50,0
10	10,9	8,9	50	62,6	51,1
15	16,3	13,3	51	63,9	52,2
20	22,4	18,3	52	65,4	53.4
25	28,3	23,1	53	66.9	54.6
30	34,8	28,4	54	68,4	55,8
33	38,9	31,8	55	70,0	57,1
35	41,6	34,0	56	71,6	58,4
36	43,0	35,1	57	73,2	59,7
37	44,3	36.2	58	74,7	61,0
38	45,5	37,2	59	76,3	62,3
39	46.9	38,3	60	78,0	63,6
40	48,4	39,5	61	79,8	65,1
41	49,9	40,7	62	81,7	66,7
42	51,2	41,8	63	83.9	68.5
43	52,5	42,9	64	86,3	70,4
44	54,0	44,1	65	89,5	73,0
45	55,4	45,2	65,5	91,8	74,9
46	56,9	46,4	65,8	94,5	77,1
47	58,2	47,5	66	100,0	81,6
48	59,6	48,7			

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Schwefelsäure ist ihre lösende Wirkung. Sie löst z. B. fast alle Metalle auf, entweder, wenn sie verdünnt ist, unter Entwicklung von Wasserstoff, oder, in concentrirtem Zustande, unter Reduction zu schwefliger Säure. So löst die verdünnte Schwefelsäure Magnesium, Eisen, Mangan, Zink, Cadmium etc. unter Entwicklung von Wasserstoff; die concentrirte Schwefelsäure Quecksilber, Kupfer, Silber etc. unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Der chemische Prozess im ersten Falle ist z. B. für das Zink:

$$SO^3,HO + Zn = ZnO,SO^3 + H$$

oder

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + Zn = \left.\begin{matrix}SO^2\\Zn\end{matrix}\right\}\Theta^2 + H^2,$$

im zweiten Falle z. B. für das Kupfer:

$$2(SO^3,HO) + Cu = CuO,SO^3 + SO^2 + 2HO$$

oder

$$2\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right) + \mathrm{Cu} = \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\\mathrm{Cu}\end{matrix}\right\}\Theta^2 + S\Theta^2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Ebenso wie die Metalle wirken auch andere reducirende Substanzen, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, desoxydirend auf die concentrirte Schwefelsäure ein. Dabei muss aber meist sehr stark erwärmt werden.

Mit grosser Energie verbindet sich die Schwefelsäure mit freien Basen zu Salzen und wird aus diesen Verbindungen, in der Kälte nur in einzelnen Fällen, von wenigen anderen Säuren ausgetrieben.

4. Fabrikation der englischen Schwefelsäure.

Theorie der Schwefelsäure-Bildung. Bei der Bereitung der Schwefelsäure im Grossen wird schweflige Säure, die man durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Kiesen erzeugt, mittelst stark oxydirender Stoffe zu Schwefelsäure oxydirt, denn wenngleich schon die atmosphärische Luft eine wässrige Lösung der schwefligen Säure allmälig zu Schwefelsäure oxydirt, lässt sich dieser Umwandlungsprozess dennoch nicht zur Gewinnung der Schwefelsäure im Grossen verwerthen. Ebensowenig haben Versuche, die schweflige Säure mit Luft gemischt über poröse Stoffe (Thon, Eisenoxyd mit Chromoxyd gemengt, oder Kupferoxyd und Chromoxyd, Bimsstein etc.) zu leiten, um erstere zu Schwefelsäure zu oxydiren, im Grossen zu günstigen Resultaten geführt.

Allgemein bedient man sich jetzt zur Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure der Salpetersäure, wobei jedoch der geringste Theil des Sauerstoffs aus der ursprünglich angewandten Salpetersäure stammt, sondern vielmehr durch einen in den Bleikammern stattfindenden chemischen Prozess indirect der Luft entnommen wird, welche man mit der schwefligen Säure eintreten lässt. Sehr wichtig ist dabei, wie weiter unten ausgeführt werden wird, die Anwesenheit von Wasser.

Die Bildung der Schwefelsäure aus schwefliger Säure durch Oxydation mittelst Salpetersäure und niedereren Säuren des Stickstoffs beruht auf einer Reihe aufeinander folgender Prozesse. Bis vor kurzer Zeit nahm man dabei die Aufeinanderfolge folgender drei Prozesse an:

1) Schweflige Säure setzt sich in Berührung mit concentrirter Salpetersäure um in Schwefelsäure und Untersalpetersäure nach folgender Gleichung:

$$SO^2 + NO^5,HO = SO^3,HO + NO^4$$

oder

$$SO^2 + 2\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2NO^2.$$

2) Hierauf wird aus der entstandenen Untersalpetersäure durch Einwirkung von Wasser wieder Salpetersäure gebildet, während ein anderer Theil dadurch zu Stickoxydgas reducirt wird:

$$3NO^4 + 2HO = 2(NO^5,HO) + NO^2$$

oder

$$3NO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O + NO.$$

Es kommt demnach die schon einmal reducirte Salpetersäure ein zweites Mal zur Wirkung auf eine neue Partie schwefliger Säure, und so fort ein drittes, viertes u. s. w. Mal.

3) Das bei dem zweiten Prozess, der Einwirkung von Wasser auf Untersalpetersäure, gebildete Stickoxyd nimmt aus der beigemischten atmosphärischen Luft Sauerstoff auf und wird zu Untersalpetersäure nach der Gleichung:

$$NO^2 + 2O = NO^4$$

oder

$$NO + O = NO^2.$$

Diese Untersalpetersäure zersetzt sich wieder mit Wasser unter Bildung einer neuen Quantität Salpetersäure, so dass demnach die ursprünglich angewandte Salpetersäure zuerst desoxydirt, dann aber immer wieder durch zwei aufeinander folgende Prozesse in Salpetersäure zurückgeführt wird, so dass der Theorie nach ein geringes Quantum Salpetersäure unendliche Quantitäten schwefliger Säure zu Schwefelsäure oxydiren könnte. Wenn desshalb in den Schwefelsäurefabriken dennoch fortwährend neue Salpetersäure-Mengen in die Bleikammern geleitet werden müssen, so hat dies seinen Grund bloss darin, dass der Stickstoff, welcher in Form von atmosphärischer Luft in den Apparat geleitet wird, indem er entweicht, Oxyde des Stickstoffs, Stickoxyd etc. mit sich fortreisst.

Nach dieser älteren Anschauungsweise ist es die Untersalpetersäure. welche die Uebertragung des Sauerstoffs der Luft an die schweflige Säure vermittelt, indem sie immer wieder in Salpetersäure übergeht. Weber hat dem entgegen eine neue Theorie über die Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern aufgestellt. Nach dieser ist es die salpetrige Säure, welche die so wichtige Uebertragung des Sauerstoffs der Luft an die schweflige Säure bewerkstelligt. Er nimmt dabei die Aufeinanderfolge folgender chemischer Prozesse an:

1) Wenn man mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, wie es in den Bleikammern vorhanden ist, schweflige Säure in Berührung bringt, so wird die Salpetersäure, unter Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, zu salpetriger Säure reducirt, die sich anfänglich in der Schwefelsäure auflöst, nach dem Umsetzungsprozess:

$$2SO^2 + NO^5, HO + HO = 2SO^3,HO + NO^3$$

oder:

$$2S\Theta^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + H^2\Theta = 2\left(\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right) + N^2\Theta^3.$$

2) Wirkt auf die zuerst gebildete salpetrige Säure weiter schweflige Säure ein, so giebt sie an letztere ein weiteres Atom Sauerstoff ab und wird zu Stickoxyd reducirt nach der Gleichung:

$$SO^2 + NO^3 + HO = SO^3, HO + NO^2$$

oder:

$$S\Theta^2 + N^2\Theta^3 + H^2\Theta = \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2N\Theta.$$

3) Das gebildete Stickoxydgas oxydirt sich mit Luft zu salpetriger Säure, welche letztere von Neuem auf die schweflige Säure wirkt und sie zu Schwefelsäure oxydirt. Der Prozess der Oxydation des Stickoxydgases durch den Sauerstoff der Luft zu salpetriger Säure ist einfach:

$$NO^2 + O = NO^3$$

oder:

$$2N\Theta + \Theta = N\,\Theta^3.$$

Diese letztere auffallende Thatsache, dass das Stickoxydgas sich mit Luft in den Bleikammern bloss zu salpetriger Säure und nicht zu Untersalpetersäure oxydirt, wurde von Winkler bestätigt, indem er nachwies, dass Stickoxydgas bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Luft nie zur Untersalpetersäure, sondern immer nur zu salpetriger Säure oxydirt wird.

Hiernach kommt der salpetrigen Säure und nicht der Untersalpetersäure die wichtige Rolle zu, den Sauerstoff der Luft an die schweflige Säure zu übertragen.

Die Bleikammerkrystalle. — Diese eigenthümliche Verbindung bildet sich in den Bleikammern immer, wenn zu wenig Wasser vorhanden ist, also bei fehlerhafter Leitung des Bleikammerprozesses. Ueber die Zusammensetzung derselben herrschen noch verschiedene Ansichten. Nach Weltzien sind sie eine Verbindung von Untersalpetersäure mit Schwefelsäure ($2SO^3,HO + SO^3,NO^4$), ebenso nach R. Müller, nur in anderem Verhältniss ($SO\ ,HO + SO^3,NO^4$), nach Weber, welcher die neuesten Untersuchungen darüber anstellte, sind sie dagegen eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure (NO^3, $2SO^3 + HO$ oder $= \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\N\Theta.H\end{matrix}\right\}\Theta^2$). Die Art und Weise der Möglichkeit, wie sich die Bleikammerkrystalle in den Kammern bilden, ist sehr verschieden, wenn man die vielen Bildungsweisen in Betracht zieht, nach

welchen dieselben schon durch directe Versuche dargestellt wurden. Sie entstehen, wenn man schweflige Säure mit Untersalpetersäure in der Wärme bei Gegenwart von wenig Wasser aufeinander einwirken lässt; ferner bei Einwirkung der Untersalpetersäure auf Schwefelsäurehydrat; ebenso beim Vermischen von rother rauchender Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure; beim Zusammenbringen von Stickoxydgas und Schwefelsäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft; beim Zusammenleiten von schwefliger Säure, Stickoxydgas, Luft und wenig Wasserdampf; beim Einleiten von schwefliger Säure in concentrirteste Salpetersäure oder in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure etc. Wenn auch die Annahme, dass die Bleikammerkrystalle in den Kammern durch Einwirkung von Stickoxydgas, schwefliger Säure, Luft und wenig Wasserdampf entstehen, am nächsten liegt, so ist damit die Möglichkeit, dass sich die Krystalle unter Umständen nach anderen der angeführten Prozesse bilden, nicht ausgeschlossen.

Die Verbindung ist an der Luft zerfliesslich, löslich in concentrirter Schwefelsäure, wenig löslich in Salpetersäure. Sehr wichtig ist die Einwirkung des Wassers auf dieselbe. Wenn sie nämlich mit einem Ueberschuss von Wasser zusammenkommt, so zerfällt sie unter Entwicklung rother Dämpfe von salpetriger Säure in Schwefelsäure und Salpetersäure. Diese Umsetzung ist desshalb von grosser Wichtigkeit, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, falls der Prozess in den Bleikammern fehlerhaft geleitet wurde, die gebildeten Kammerkrystalle durch Einströmenlassen von Wasserdampf wieder zu zersetzen. Auch wenn sie in concentrirter Schwefelsäure gelöst sind, lassen sie sich durch Verdünnen mit Wasser sersetzen.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass bei der Fabrication der englischen Schwefelsäure grosse Sorgfalt darauf verwendet werden muss, dass das Mengenverhältniss zwischen sehwefliger Säure, Salpetersäure (resp. salpetriger Säure), Luft und Wasser immer das richtige sei, denn bei zu viel schwefliger Säure geht diese, und ebenso bei zu viel Salpetersäure Stickoxydgas, salpetrige Säure etc. mit dem nicht verbrauchten Stickstoff der eingeleiteten Luft in den Schornstein und verloren, bei zu wenig Wasser bilden sich die Bleikammerkrystalle und wenn man zu viel Luft zuleitet, werden die Gase so rasch durch die Kammern getrieben, dass sie nicht Zeit haben sich vollständig zu zersetzen und entweichen dann ebenfalls mit der Luft.

Die günstigste Temperatur zur Bildung der Schwefelsäure liegt zwischen 40 und 60° C. Die Regulirung geschieht durch den zuströmenden Wasserdampf oder die mehr oder weniger erhitzte schweflige Säure.

Darstellung der Schwefelsäure in den Bleikammern. Ein Apparat zur Darstellung verdünnter Schwefelsäure ist Taf. V im Verticalschnitt abgebildet.

A ist der Ofen, in welchem der Schwefel verbrannt wird, Brenner genannt. Den Boden desselben bildet eine Platte aus Gusseisen oder Eisenblech, deren Ränder 8—10 Centimeter nach aufwärts gebogen und vernietet sind. Ueber diesem Ofen ist häufig ein Dampfkessel angebracht, welcher den nöthigen Wasserdampf liefert und durch den verbrennenden Schwefel erhitzt wird. Neuerdings liegt aber der Dampfkessel meist auf einer eigenen Feuerung und auch wenn er auf dem Ofen zur Erzeugung der schwefligen Säure liegt, ist meist noch ein Reservedampfkessel vorhanden, der bei Reparaturen in Verbindung mit den Bleikammern gesetzt werden kann. Um zu verhindern, dass saure Dämpfe aus den Kammern in den Siedekessel dringen, ist zwischen letzterem und den Kammern ein Ventil angebracht, das durch den in die Kammern strömenden Wasserdampf geöffnet, durch allenfalsiges Zuströmen der Gase aus den Kammern in den Kessel geschlossen wird. Taf. V zeigt zwei Oefen zur Erzeugung der schwefligen Säure, den einen, A, im Querschnitt, den anderen mit dem Schieber a im Aufriss. Aus diesem Ofen treten die Gase, ein Gemisch von schwefliger Säure und Luft, durch die Röhren B,B und das Rohr CC′ in die kleine Vorkammer C″, C⁷ und von da durch das Rohr D in die erste Bleikammer E′. Die Röhren CC′ und D sind so weit, dass sie die doppelte Grösse der Querschnittfläche haben wie die Röhren B,B, denn es gehen durch dieselben die beiden Gasmengen, die durch die Röhren B,B eintreten. Das Rohr C ist so hoch, dass dadurch ein starker Zug entsteht, durch welchen die Gase aus den Schwefelöfen weiter geführt werden. Der Zug wird noch dadurch unterstützt, dass man in der Richtung der Röhre D einen Dampfstrom in die Kammer E′ eintreten lässt, ein anderer der bei C″ in die kleine Vorkammer tritt, hat dieselbe Wirkung. Aus der ersten Bleikammer E′ ziehen die Gase durch das Rohr E″ in die zweite Kammer E‴. In dieser befinden sich terrassenförmig übereinander gestellte Schalen g,g′ aus Steingut, auf welche aus den ausserhalb der Kammer stehenden Gefässen f Salpetersäure geleitet wird, die dann cascadenartig über dieselben herunterfliesst, so dass der schwefligen Säure seitens der Salpetersäure eine grosse Oberfläche dargeboten wird. Diese Zuströmung der Salpetersäure findet entweder continuirlich statt oder intermittirend. In letzterem Falle ist zwischen den Säuregefässen und der Bleikammer ein Apparat eingeschaltet, welcher alle halbe Stunde circa 10 Pfund Salpetersäure, oder je nach dem Betrieb mehr oder weniger zutreten lässt. Der Apparat

besteht aus einem Gefäss, in welches die Salpetersäure einfliesst und daraus nicht eher anfängt auszufliessen, als bis sie ein gewisses Niveau, das Niveau der Ausflussöffnung, erreicht hat. Dieser Ausfluss geschieht aber durch eine heberartige Vorrichtung, so dass, wenn er einmal begonnen hat, er erst dann wieder aufhört, wenn das Gefäss bis auf den Grund entleert ist. Trotz des ferneren Zuströmens der Salpetersäure hört aber der Ausfluss auf, weil bei dem geringen Zufluss an Salpetersäure der Heber sich mit Luft anfüllt. Er kommt aber sofort wieder zur Wirkung, sowie das Niveau so hoch gestiegen ist, dass sich der Heber wieder mit Säure anfüllt.

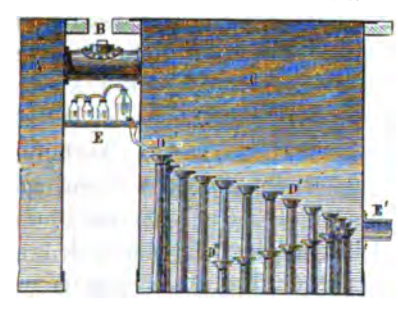


Fig. 63.

Statt die Salpetersäure in der Kammer über Steingutschalen fliessen zu lassen, kann man sie auch mittelst einer Vorrichtung einbringen, die Fig. 63 abgebildet ist. Hier fliesst die Salpetersäure aus den ausserhalb stehenden Behältern E auf ein System von senkrecht stehenden Röhren aus Steingut, die oben eine trichterförmige Erweiterung mit Ausguss haben. Sie sind orgelpfeifenartig aneinandergereiht, und stehen in einem grossen Bogen an den Wandungen der ersten Kammer. Sowie das erste Rohr gefüllt ist, läuft die weiter zufliessende Säure durch den Ausguss desselben auf das folgende u. s. w. bis sie endlich auf dem niedrigsten D'' anlangt. Auf diesem langen Wege kommt die Salpetersäure vielfach mit dem sie umgebenden Gemisch von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf in Berührung, so dass sie möglichst vollständig zu Stickoxydgas reducirt wird.

Da die in dieser Kammer sich bildende Schwefelsäure jedoch noch stark salpetersäurehaltig ist, auch andere Salpetergase enthält, wird sie durch ein an ihrem Boden befindliches Rohr e'e in die erste Kammer E' zurückgeleitet, deren Boden etwas tiefer liegt. Hier wirkt von Neuem ein Gasgemisch darauf ein, welches sehr stark schwefligsäurehaltig ist und die letzten Reste der Salpetersäure reducirt. Aus dieser ersten Kammer wird die angesammelte Säure durch ein Rohr in die dritte Kammer FF geleitet, in welcher sämmtliche Schwefelsäure, die in dem ganzen Kammersystem sich bildet, aufgesammelt und aus welcher sie von Zeit zu Zeit oder auch in einem continuirlichen Strom abgelassen wird. Der Boden derselben liegt desshalb auch am tiefsten. In diese Kammer FF, die Hauptkammer, welche auf Taf. V durchbrochen gezeichnet ist, treten auch die Gase aus Kammer E''' durch die

Röhre E″. Zur Beförderung des Zuges, der Mischung und Zersetzung der Gase wird in derselben Richtung dieses Zuströmungsrohres ein Dampfstrahl eingeleitet; ausserdem befinden sich noch am Boden drei Röhren h, h′, h″ zur Zuführung der zur Umsetzung der Gase nöthigen Dampfmenge. Zweckmässig ist es, die Röhren, durch welche der Dampf zugeleitet wird, seitlich oder an der Decke der Kammer anzubringen, um dadurch Löthstellen am Boden der Kammer zu vermeiden. Da in dieser Hauptkammer nicht alle Gase condensirt werden, leitet man sie durch das Rohr G G′ in eine vierte Bleikammer H, in welche in der Richtung des Einströmungsrohres und aus einer Röhre h‴ vom Boden, der Seite oder der Decke der Kammer aus wieder Wasserdampf zuströmt. Von hier gehen die Gase weiter durch das Rohr H′ H″ in das Reservoir MM, welches geschlossen und mit verschiedenen Abtheilungen versehen ist, durch welche die Gase circuliren müssen, ehe sie durch das Rohr H‴ in die fünfte Kammer H^4 gelangen. Auch hier strömt wieder etwas Wasserdampf ein und treibt die Gase in ein dem ersten ähnliches Reservoir M′M′, von wo aus dieselben entweder durch das Rohr JK in die Atmosphäre geleitet werden oder durch J, J′ in einen Apparat gelangen, in welchem die letzten Reste der Salpetergase condensirt werden. An dem Rohr, durch welches die Gase entweder in die Luft oder in den Condensator geleitet werden, befindet sich bei J eine kastenartige Erweiterung, in welcher eine Vorrichtung angebracht ist, mittelst welcher man die Schnelligkeit der durchströmenden Gase vermehren oder vermindern kann. Zu diesem Zweck befindet sich in der Erweiterung eine horizontal liegende Zwischenwand, in welche runde Löcher von 1 Zoll Weite geschlagen sind. Die Anzahl dieser Löcher ist so gross, dass die Oeffnung, welche sie zusammen bilden, der Weite des Querschnittes des Rohrs entspricht. Durch Verschliessen eines Theils dieser Löcher durch Einstecken von Bleizapfen, kann man den Zug der Gase beliebig reguliren. Zum Einstecken oder Herausnehmen der Bleizapfen befindet sich an diesem Regulator eine Thüre aus Holz, die mit Blei überzogen ist.

Condensation der aus den Kammern austretenden Salpetergase (Untersalpetersäure, salpetrige Säure). — Die Gase, welche durch den Schornstein J K entweichen, enthalten noch beträchtliche Quantitäten von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche verloren gehen, wenn man nicht eine eigene Condensationsvorrichtung anbringt, durch welche dieselben verdichtet werden. Eine derartige Vorrichtung, von Gay-Lussac erfunden, ist mit dem Apparat Taf. V in Verbindung. Sie besteht aus einem Cylinder J′j, in welchen die Gase, nachdem sie das Reservoir M′M′ passirt haben, durch die Röhre J J′ geleitet wer-

den. Derselbe hat einen durchlöcherten Boden, auf welchem eine hohe Schicht Kohksstücke liegen. Ueber diese Kohksstücke läuft ein langsamer Strom Schwefelsäure von 62—64° und um die letztere möglichst gleichmässig zu vertheilen, leitet man sie aus dem Behälter n mittelst einer Bleiröhre auf den Schaukeltrog l, der an einer Achse drehbar und durch eine Scheidewand längs der Achse in zwei Fächer getheilt ist. Während in das eine Fach Schwefelsäure einfliesst, entleert sich das andere, ist ersteres gefüllt und das letztere entleert, so kippt der Trog um, stösst auf eine Querstange u. s. f., so dass auf diese Weise abwechselnd auf der einen dann wieder auf der anderen Seite Schwefelsäure aufgegossen wird. Indem diese Schwefelsäure über die Kohksstücke herunterfliesst, begegnet sie den Gasen und absorbirt dabei die Untersalpetersäure und salpetrige Säure, mit welchen sie in Berührung kommt. Die Menge der aufgenommenen Salpetergase beträgt bis zu 3½ p.C. von dem Gewicht der Schwefelsäure. Die Gase, welche nur noch sehr geringe Mengen von Salpetergasen mit sich führen, entweichen durch den Schornstein O. Da die Condensation um so vollständiger ist, je wasserfreier die Gase sind, lässt man sie in dem Reservoir M′M′ eine Schicht concentriter Schwefelsäure passiren, wodurch sie entwässert werden.

Die Schwefelsäure, welche sich am Boden dieses Cylinders ansammelt und welche die Untersalpetersäure und die salpetrige Säure gelöst enthält, wird zur Wiederverwerthung derselben durch ein langes Rohr in das Reservoir J″ (ein Montejus) geleitet, aus welchem sie mittelst Dampf in den Behälter p gedrückt wird. Aus p fliesst die Säure in das Gefäss q und von hier durch einen Trichter in die kleine Vorkammer C″, C^7 auf einen Schaukeltrog von derselben Construction wie der vorhin beschriebene. Aus letzterem gelangt sie auf die Scheidewände C^6, C^5, C^4, C‴, fliesst über diese herab, sammelt sich auf dem Boden der Vorkammer an und gelangt endlich durch ein Rohr in die erste Bleikammer E′. Indem die die Salpetergase enthaltende Schwefelsäure über die Scheidewände herabfliesst, begegnet sie der schwefligen Säure mit Luft, welche durch das Rohr CC′ eintreten und dem Wasserdampf, der bei C″ eingeleitet wird, und dadurch findet Reduction der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure statt, während dem entsprechend schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt wird. Auf diese Weise werden Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs wieder verwerthet, die bei Hinweglassung der ebenbeschriebenen Condensationsvorrichtung nicht bloss verloren sind, sondern auch noch die Nachbarschaft molestiren.

Da die Schwefelsäure auf die meisten Metalle lösend wirkt, lassen

sich Eisen, Zinn, Zink etc. nicht zur Anfertigung der Kammern verwenden und man ist desshalb auf das Blei angewiesen, welches Metall zwar nicht vollkommen unlöslich in Schwefelsäure ist, immerhin aber sich in so geringer Menge auflöst, dass seine Anwendung zur Herstellung von Bleikammern ermöglicht ist. Dass sich aber auch dieses Metall in geringer Menge löst, beweist der Gehalt der Kammersäure an schwefelsaurem Bleioxyd, welcher Körper nur durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei in Lösung übergegangen sein kann. Gold, Platin und andere edle Metalle werden zwar von Schwefelsäure gar nicht angegriffen, doch sind sie viel zu theuer, als dass an ihre Verwendung zu diesem Zwecke zu denken wäre.

Was die Zahl und die Dimensionen der Kammern betrifft, so schwanken dieselben je nach der Ausdehnung des Betriebes sehr bedeutend. Es giebt Systeme zu fünf Kammern, jede mit circa 60000 Kubikfuss Inhalt, so dass ein derartiges System 300000 Kubikfuss fasst; es giebt aber auch Kammern zu nur 1000 und weniger Kubikfuss Inhalt. In manchen Fabriken sind ferner nur 1, 2 oder 3, in anderen dagegen bis zu 6 Kammern hintereinander angebracht. Im Allgemeinen rechnet man auf 1000 Kubikfuss Kammerinhalt 40 Pfund Schwefel, die täglich (24 Stunden) darin verarbeitet werden können.

Abänderungen in den Apparaten. — Seit Einführung der Gewinnung der Schwefelsäure im Grossen sind fortwährend Verbesserungen an den Apparaten des Bleikammer-Systems angebracht worden, von welchen die wichtigsten hervorgehoben werden sollen.

Die Schwefelöfen oder Brenner haben die verschiedenste Gestalt und Einrichtung. Massgebend ist dabei immer die Erfahrung, dass man am vortheilhaftesten zur Verbrennung von je 100 Kilogramm Schwefel pro Tag (mit 24 Stunden gerechnet) eine Brennfläche von 1 Quadratmeter nimmt. Dem entsprechend wird natürlich die Zahl der Schwefelöfen nach der Grösse des Betriebes eingerichtet. Man hat z. B. Kammer-Systeme, in welche die Gase aus 4 oder 6 Oefen durch ein gemeinsames Rohr geleitet werden.

Da es wesentlich ist, die Verbrennung des Schwefels genau reguliren zu können, so dass die gebildete schweflige Säure in nicht zu grosser Masse und nicht zu heiss in die Kammern eintritt, hat man mitunter Schwefelöfen, bei welchen unter die Eisenplatte, auf welcher der Schwefel verbrannt wird, kalte Luft geleitet werden kann. Die Thüre, durch welche die Luft eingeleitet wird, die zur Verbrennung des Schwefels dient, ist zur genauen Regulirung des Zuges mit Registern versehen.

Bei anderen Oefen, wie z. B. in einer Fabrik zu Corbetha, leitet

man die Gase aus dem Ofen, damit sie sich abkühlen, durch einen langen gemauerten Raum, der mit Scheidewänden versehen ist. In der Fabrik von KUHLMANN wird der Schwefel in gusseisernen Retorten mit ⌓-Querschnitt verbrannt. Es liegen deren je 4 in einem Ofen, eine jede hat vorn eine Oeffnung, durch welche der Schwefel eingetragen und der Zug regulirt wird, an dem anderen Ende treten die Gase, ehe sie in die Kammer gelangen, zur Abkühlung durch lange Röhren in einen eigenen Kühlraum. In anderen Fabriken umgiebt man die Schwefelöfen statt mit Mauerwerk von einigen Seiten mit Gusseisenplatten, durch welche eine beträchtliche Abkühlung der Gase durch die umgebende Luft bewirkt wird.

Anwendung von Salpetergasen. — In vielen Fabriken bringt man statt flüssiger Salpetersäure Gemische von Salpeter und Schwefelsäure in den Schwefelofen. Es werden zu diesem Zweck gusseiserne Tiegel mit gleichen Gewichtstheilen Salpeter und concentrirter Schwefelsäure von 54° beschickt und auf die Sohle des Schwefelofens gestellt. Der verbrennende Schwefel erhitzt die Tiegel mit der darin befindlichen Masse und dadurch findet eine Zersetzung statt unter Entwicklung von Salpetersäure, Untersalpetersäure und salpetriger Säure, welche mit den übrigen Gasen in die Bleikammern gelangen, während in den Tiegeln, je nachdem man Chilisalpeter oder Kalisalpeter angewendet hatte, schwefelsaures Natron oder schwefelsaures Kali zurückbleibt.

Sobald die Zersetzung beendigt ist, nimmt man die Tiegel aus dem Ofen wieder heraus und ersetzt sie durch neu beschickte. Das schwefelsaure Kali oder schwefelsaure Natron, welches als Rückstand in den Tiegeln bleibt, wird herausgeschlagen und kann noch sehr gut verwerthet werden.

Statt in Tiegeln bringt man das Gemisch häufig auch in Wagen ein, wie dies bei dem Ofen A, Taf. VIII zu sehen ist. Die Wagen d′ d′ sind aus Gusseisen und werden auf Schienen, die in einiger Entfernung von der Sohle des Schwefelofens angebracht sind, eingefahren und wieder herausgezogen, sobald die Zersetzung beendigt ist. Dabei ist der Ofen meist so eingerichtet, dass die Wagen auf der einen Seite desselben eingeschoben, auf der anderen wieder herausgezogen werden können.

Diese Methode der Anwendung von Salpetergasen statt flüssiger Salpetersäure hat den Nachtheil, dass die Dämpfe der Salpetersäure bei ihrer Bildung zum Theil schon in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfallen, so dass man eine unwirksame Sauerstoffverbindung des Stickstoffs in die Kammern bringt; ferner den, dass die Dämpfe, welche

hiebei entstehen, in Folge ihres Schwefelsäure-Gehaltes die Eisenröhren, durch welche sie fortgeleitet werden, viel stärker angreifen als wenn man den Schwefel für sich allein verbrennt.

Sehr bemerkenswerth sind die continuirlichen Schwefelöfen, bei welchen eine fortwährende, vollständig gleichmässige Verbrennung des Schwefels zu schwefliger Säure stattfindet.

Ein derartiger Ofen ist der von PETRIE. Er besteht aus einer gusseisernen Platte mit aufwärts gebogenem Rande, welche auf einem Mauerwerk steht und die Sohle des Ofens bildet. In dem Mauerwerk sind Canäle frei gelassen, durch welche, zur Abkühlung der Platte von unten, Luft in Circulation gesetzt werden kann. Die Decke des Ofens bildet eine Eisenplatte, deren Ränder nach aufwärts gebogen sind, so dass man zur Abkühlung der Gase kaltes Wasser aufgiessen kann. Vorn befindet sich eine Thüre, durch welche die Verbrennungsluft in den Ofen tritt und durch welche die Verbrennungsrückstände aus dem Ofen ausgeräumt werden können. Gegenüber der Gusseisenplatte, welche die Sohle des Ofens bildet, befindet sich, ungefähr in einem Winkel von 45° gegen die Platte geneigt, ein Rost, auf welchen der zu verbrennende Schwefel aufgegeben wird. Durch die Verbrennung des Schwefels in dem Ofen wird dieser Rost erhitzt, der darauf liegende Schwefel schmilzt in Folge dessen herunter und fliesst auf die Gusseisenplatte, wo er mit der vorn zutretenden atmosphärischen Luft verbrennt, dadurch eine neue Partie Schwefel zum Schmelzen bringt etc., so dass auf diese Weise ein continuirlicher Zufluss von geschmolzenem Schwefel stattfindet. Die Verbrennungsgase entweichen durch einen langen gemauerten Kanal, in welchem sie vor dem Eintritt in die Kammern abgekühlt werden. Damit der Rost durch den brennenden Schwefel nicht zu stark erhitzt wird und nicht zu viel Schwefel herunterschmilzt, ist parallel mit dem Rost, in geringer Entfernung davon, ein Eisenblechschirm angebracht. Bis jetzt ist es übrigens nicht gelungen, den Ofen so zu construiren dass der Schwefelzufluss vollständig gleichmässig stattfindet.

Von einem anderen Prinzip ist BLAIR ausgegangen. Die Wirkung seines Brenners beruht darauf, dass der Schwefel in einem besonderen Raum verdampft, dann in einem zweiten Ofen erst verbrannt und weiter geleitet wird. In den Verdampfungsofen wird so wenig Luft geleitet, dass die dadurch entstehende Verbrennung des Schwefels nur soviel Wärme erzeugt, als zur Verdampfung des Schwefels nothwendig ist. Die übrige Luft wird erst in dem zweiten Ofen zugeleitet. Ehe die Verbrennungsgase in die Kammern gelangen, passiren sie noch einen dritten Ofen, den Salpeterofen, welcher direct über dem Verbren-

nungsofen angebracht ist und in welchem die Salpetergase erzeugt werden. Das Gemisch des Salpeters mit der Schwefelsäure wird seitlich in eisernen Töpfen oder Wagen eingeschoben.

Abänderungen der Condensationsvorrichtungen für die Salpetergase. Da die Condensation der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, die mit den Kammergasen aus den Bleikammern austreten, von hoher Bedeutung ist, insofern dadurch der Verbrauch an Salpetersäure bis auf 1/3 vermindert werden kann, hat man, um jene Gase möglichst vollständig zu verdichten, eine Reihe verschiedener Apparate in Anwendung gebracht, von welchen die wesentlichsten in Folgendem kurz beschrieben werden sollen.

Der Gay-Lussac'sche Kohkscylinder ist schon früher (S. 250) beschrieben. Er hat neuerdings verschiedene Verbesserungen erfahren. Zwischen dem Schaukeltrog l, Taf. V und der Kohksschicht bringt man zur besseren Vertheilung der Schwefelsäure vortheilhafterweise eine Bleiplatte an, in welche 20—25 Bleiröhren eingesetzt sind. Wenn sich die Schwefelsäure aus dem Schaukeltrog auf diese Platte ergiesst, fliesst sie durch die 20—25 Röhren aus und wird auf diese Weise gleichmässiger auf den Kohks vertheilt, als nach der älteren Methode. Statt des unteren, durchlöcherten Bleibodens, auf welchem die Kohksschicht liegt, kann man die Kohks auch auf kreuzweis übereinander gestellte feuerfeste Steine legen.

An manchen Orten leitet man die Gase aus der letzten Kammer nicht durch einen Behälter mit verschiedenen Abtheilungen (M′ M′, Taf. V), sondern durch einen langen Kanal, durch welchen in entgegengesetzter Richtung concentrirte Schwefelsäure fliesst. Es findet dadurch vollständigere Trocknung der Gase statt, was insofern wichtig ist, als die Absorption in dem Kohkscylinder um so vollständiger ist, je trockner die Gase in denselben eintreten.

Statt den Kohksstücken werden in manchen Fabriken Glaskugeln oder Steinzeugkruken zur Füllung der Gay-Lussac'schen Condensations-Apparate angewendet.

Bei dem Fikentscher'schen Apparate treten die Kammergase unten in einen weiten, aus mehreren Stücken zusammengesetzten Cylinder aus Steingut. Die Schwefelsäure fliesst von oben zu, läuft über abwechselnd angebrachte, geneigte Thonplatten herab und wird unten abgelassen.

Bei allen diesen Apparaten zur Absorption der Salpetergase ist es wesentlich, dass der Zufluss der Schwefelsäure von oben vollständig gleichmässig erfolgt. Man erreicht dies mittelst des Mariotte'schen Gefässes oder des sinnreich construirten sogenannten Balancir-

Apparates. Dieser besteht aus einem mit Blei ausgeschlagenen Behälter für die Schwefelsäure, aus welchem diese sich unten in ein horizontal laufendes Rohr ergiesst, welches wiederum in einen senkrecht stehenden Cylinder mündet. Auf dem Niveau der Schwefelsäure in diesem Cylinder schwimmt ein Bleieimer, der an dem einen Arm einer Balancirstange hängt, der andere Arm der Balancirstange steht mit dem Ventil in Verbindung, durch welches die Ausflussöffnung des Schwefelsäure-Behälters geöffnet oder verschlossen werden kann. Oeffnet man nun einen Hahn, der sich am unteren Theil des Cylinders befindet, in welchem der Bleieimer schwimmt, so sinkt das Niveau in demselben, der Eimer sinkt herab und hebt auf diese Weise das Ventil, welches mit dem anderen Ende der Balancirstange in Verbindung steht, in die Höhe; in Folge dessen fliesst Schwefelsäure aus dem Behälter in den Cylinder, bis das Niveau wiederhergestellt ist. Hat man diesen Apparat einmal richtig gestellt, so fliesst die Schwefelsäure fortwährend mit vollständig gleichmässiger Geschwindigkeit aus.

Verdichtung der Salpetergase in Absorptionsflaschen. Ein derartiger Apparat ist Taf. VII, Fig. 1 und 2 abgebildet. Die Kammergase treten aus der letzten Bleikammer durch das Rohr I in den Behälter J, wo sie von J nach J′ circuliren und dabei sich zum Theil schon verdichten. Aus J′ treten sie durch das Rohr R in die erste Bombonne, von da in die zweite, dritte, vierte etc. bis sie durch die drei Reihen L, L′, L″ derselben circulirt sind und dann in den Schornstein gelangen. In das Rohr R ist meistens ein Stück ebenso weites Glasrohr eingesetzt, durch welches man die Färbung der aus den Kammern entweichenden Gase beobachten und darnach den Betrieb beurtheilen kann. Vollständige Farblosigkeit oder nur sehr schwache Färbung der Gase z. B. beweisen einen Mangel an Salpetergasen oder an Wasserdampf in den Kammern. Bei richtigem Verlauf des Prozesses sind die Gase immer orange gefärbt.

Die Zugregulirung wird bei diesem Apparat bewerkstelligt mittelst eines zwischen die letzte Bombonne und den Schornstein eingesetzten Kastens, in welchem die Gase durch eine durchlöcherte Zwischenwand passiren müssen, deren Oeffnungen zusammen gerade so weit sind wie die Röhren, durch welche die Gase passiren. Durch Auflegen kleiner umgestülpter Schälchen (Fig. 3) auf einzelne dieser Oeffnungen kann der Zug beliebig regulirt werden.

Alle Bombonnes sind bis zu einer gewissen Höhe mit Schwefelsäure von 60—62° angefüllt. Jeden Tag entleert man von Stunde zu Stunde die Gefässe der ersten Reihe und lässt die Säure durch die Vorkammer laufen. Sowie eine Bombonne der ersten Reihe entleert ist, füllt man

sie wieder und zwar mit der Schwefelsäure der gegenüberstehenden Bombonne der zweiten Reihe, diese mit der Säure der correspondirenden Bombonne aus der dritten Reihe, welch letztere mit frischer Schwefelsäure von 60—62° B. beschickt wird.

Die hiebei nöthige Arbeit des Umfüllens etc. kann, wenn die nöthigen Vorrichtungen vorhanden sind, von einem einzigen Arbeiter ausgeführt werden. Da jede Bombonne täglich einmal entleert und wieder gefüllt wird, so hat eine Partie Säure nach drei Tagen das System passirt und wird in der Vorkammer aufgegeben.

Taf. VII, Fig. 6 zeigt den Verticalschnitt einer Bombonne mit der Trichterröhre g p zum Einfüllen und dem Hahn r zum Ablassen der Säure; Fig. 7 den Schnitt der Tubulaturen, in welchen die Verbindungsröhren befestigt werden; Fig. 8 die Construction einer cylindrischen Bombonne und endlich Fig. 9 die Einrichtung des Hahns aus Steingut zum Abziehen der Säure.

Das Umfüllen der Säure von einer Bombonne in die andere wird vereinfacht durch eine Einrichtung, welche Fig. 64 zu sehen ist. Dieselbe besteht in seitlichen Tubulaturen e e, in welchen die Niveaus der Säure etwa 2—3 Centimeter über den Mündungen kleiner Glasheber f, f stehen. Die letzteren stellen, wenn sie gefüllt sind, die Communication des Säureinhalts der Bombonnes her, und wenn man in die letzte Bombonne die frische Säure zugiesst, gelangt sie durch diese in die vorletzte, dann in die drittletzte etc., bis sie an der ersten angelangt und auf dem langen Weg mit Salpetergasen gesättigt ist. Die Gase nehmen den entgegengesetzten Weg durch die Verbindungsstücke C C, die in den Ansätzen B, B befestigt sind, und kommen auf diesem Weg mit immer reinerer Schwefelsäure in Berührung.

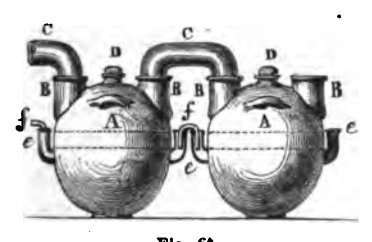


Fig. 64.

Bezüglich der anzuwendenden Schwefelsäure ist durch Versuche festgestellt, dass sie um so mehr Salpetergase absorbirt, je stärker sie ist. Directe Versuche * mit Schwefelsäure, die mit Luft und Stickoxyd behandelt wurde, ergaben folgende Resultate:

Schwefelsäure von 60° B. nahm auf: 2,5 p. C. salpetrige Säure,
„ „ 66° B. „ „ 7,9 „ „ „

Demnach nimmt die Säure von 66° B. mehr als dreimal soviel salpetrige Säure auf als die Säure von 60° B.

---

* R. WAGNER, chem. Fabrikindustrie S. 590.

Statt Schwefelsäure wendet man in manchen Fabriken zur Absorption der Kammergase auch andere Stoffe an. So z. B. Kalkmilch, mit welcher Stickoxyd, salpetrige Säure etc. salpetersauren Kalk bilden; ferner fein gemahlenen, in Wasser suspendirten Witherit (kohlensaurer Baryt) zur Gewinnung von salpetersaurem Baryt; auch reines Wasser, welches den Kammergasen in hohen Thürmen, ähnlich den Kohksthürmen entgegenfliesst, wird zur Absorption der Kammergase in Anwendung gebracht.

Abänderungen im Kammersystem. Was zunächst das Material zur Herstellung der Kammern betrifft, so wurden schon sehr viele Vorschläge gemacht, das Blei durch billigere Materialien zu ersetzen, doch ohne dass einer dieser Vorschläge sich Bahn gebrochen hätte. Die nennenswerthesten sind folgende: Zeiodolit, eine Composition aus Schwefel und Steinzeugpulver, Glasscheiben mit Harzverkittung, Steinplatten aus verschiedenem Material mit einer Verkittung aus Schwefel- und Kieselsandgemisch etc. Sehr beachtenswerth ist die Anwendung von Platten aus vulcanisirtem Kautschuk oder Gutta-Percha, welches Material vor dem Blei den Vortheil grösserer Leichtigkeit und Billigkeit voraus hat. Dagegen wird dasselbe von den Kammergasen stärker angegriffen und demnach rascher abgenutzt als Blei.

Auch die Versuche, schweflige Säure ohne Kammern in Schwefelsäure überzuführen, sind bis jetzt nicht von Erfolg gekrönt. Es schlugen z. B. Wöhler und Mahla vor, schweflige Säure mit Sauerstoff resp. Luft gemischt über glühende Oxyde, am besten ein Gemisch von Kupferoxyd und Chromoxyd zu leiten; Petric, das auf 300° erhitzte Gemisch von schwefliger Säure und Luft in einer hohen Säule aus Steinzeug, die mit von Wasser berieselten Kieselsteinen angefüllt ist, in die Höhe steigen zu lassen. Persoz schlägt vor, die schweflige Säure in verdünnte Salpetersäure zu leiten, wobei sie sich zu Schwefelsäure oxydirt und in der Lösung zurückbleibt, während die gebildete Untersalpetersäure entweicht und durch Wasser und Luft wieder in Salpetersäure zurückgeführt wird. Statt verdünnter Salpetersäure kann auch ein Gemisch eines salpetersauren Salzes mit Salzsäure angewendet werden. Es bildet sich dann bei Einwirkung der schwefligen Säure Chloruntersalpetersäure, die mit Wasser und Luft ebenfalls wieder Salpetersäure gibt. Hahner u. Macfarlane schlagen vor, die schweflige Säure bei Gegenwart von Wasserdämpfen durch Chlorgas zu oxydiren.

Zur Isolirung der Schwefelsäure aus Gyps wurde vorgeschlagen, denselben mit Sand zu glühen (Fremy) oder über glühende Gypsstücke Wasserdämpfe zu leiten (Tilghmann) und die Producte in die Bleikammern zu führen. Köhsel schlägt vor, Gyps mit Kohle zu

glühen, wodurch sich Kohlensäure und Schwefelcalcium bilden. Mit dieser Kohlensäure wird das Schwefelcalcium einer früheren Operation, das in Wasser gelöst sein muss, zersetzt, der freiwerdende Schwefelwasserstoff verbrannt und in die Bleikammern geleitet. Es sind noch eine Reihe anderer Methoden vorgeschlagen, den Gyps auf Schwefelsäure zu verarbeiten, auf die aber hier einzugehen der Raum fehlt.

Während man bis vor kurzer Zeit der Ansicht war, das Blei widerstehe der Einwirkung der Schwefelsäure um so besser, je reiner es ist und man desshalb zur Herstellung der Kammern möglichst reines Blei verwandte, hat es sich in neuerer Zeit herausgestellt, dass vielmehr das reinste Blei am stärksten angegriffen wird, wesshalb man neuerdings dem gewöhnlichen Blei, welches einen beträchtlichen Gehalt an Kupfer, Zinn und Eisen zeigt, den Vorzug giebt. Die Stärke der Bleiplatten variirt zwischen 3—8 Millimetern. Dieselben werden an Ort und Stelle auf dem Gerüste, auf welches die Kammern zu stehen kommen sollen, aneinandergelöthet und zwar vermittelst sogenannter Selbstlöthung.

Zu dieser Selbstlöthung bedient man sich des S. 38 erwähnten Apparates von DESBASSAYNS DE RICHEMOND. Derselbe besteht aus drei Theilen. Fig. 65 A zeigt den Entwicklungsgasometer für das Wasserstoffgas. Er ist aus Kupferblech angefertigt, innen mit Blei ausge-

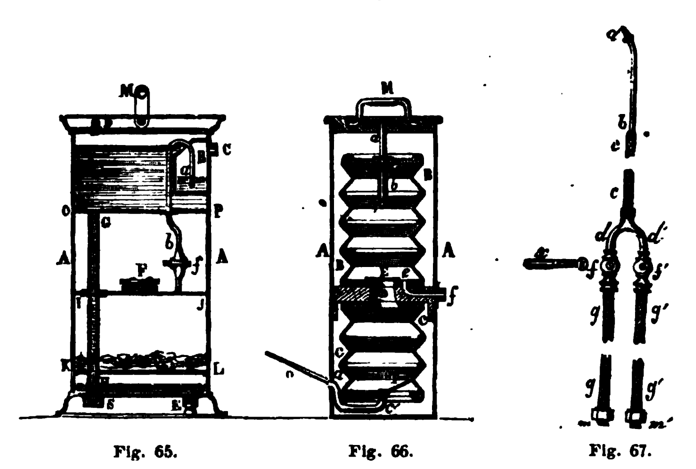


Fig. 65. Fig. 66. Fig. 67.

schlagen. Gegenüber dem Deckel F befindet sich eine Seitenthüre, durch welche man Zinkstücke auf den durchlöcherten Boden K L des Entwicklungsraumes einbringen kann. Sobald das Zink eingegeben ist, verschliesst man die Thüren hermetisch, lüftet den Stöpsel D und füllt den obersten Behälter mit Schwefelsäure, welche mit dem 8- bis 9fachen ihres Volumens Wasser verdünnt ist. Der Ansatz C wird dann mittelst der Schraubenmutter m, Fig. 67 mit der beweglichen Röhre g g, die

durch den Hahn f verschlossen werden kann, verbunden und ebenso der Ansatz f, Fig. 66 eines Blasebalgs mittelst m' Fig. 67 mit der beweglichen Röhre g' g', die durch den Hahn f' zu verschliessen ist. Die beiden Röhren gg und g' g' werden durch den kupfernen Ansatz d' d' vereinigt, setzen sich in einer beweglichen Röhre c c fort und endigen in der Löthrohrspitze b a aus Bronce oder Platinblech.

Soll der Apparat in Gebrauch genommen werden, so öffnet man den Hahn f Fig. 65 und f Fig. 67; aldann kann die Luft aus dem Inneren des Apparates entweichen in dem Maasse als die Schwefelsäure durch G H Fig. 65 in den untersten Raum des Entwicklungsgasometers dringt. Sobald das Niveau der Schwefelsäure über den durchlöcherten Boden K L steigt, kommt sie mit dem Zink in Berührung, es entwickelt sich in Folge dessen Wasserstoffgas und dieses gelangt durch den Hahn f und die Röhre b a in das kleine Waschgefäss B, in welchem es durch eine kleine Schicht Wassers oder verdünnter Natronlauge zur Befreiung von mitgerissener Schwefelsäure hindurchgeht. Sobald dieser Wasserstoffentwickler kurze Zeit im Gang ist, setzt ein Arbeiter den Blasebalg in Bewegung. Dies geschieht in der Weise, dass er sich auf den den Blasebalg umgebenden Blechcylinder A A Fig. 66 setzt und das Pedal o mit dem Fuss in Bewegung bringt. Dadurch werden die beiden Enden des Blasebalgs gegen die Mitte zu bewegt und die Luft durch f in die Röhre g' g' Fig. 67 gepresst. Die Hähne f und f' sind so zu reguliren, dass das Gemisch des Wasserstoffs und der Luft eine scharf zugespitzte Flamme giebt. Solange die Hähne geöffnet bleiben, findet eine continuirliche Wasserstoffgasentwicklung statt. Will man aber den Löthapparat nicht mehr gebrauchen, so verschliesst man die beiden Hähne f Fig. 65 und f Fig. 67. Alsdann kann das sich noch entwickelnde Gas nicht entweichen, es entsteht im Inneren des Apparates Druck, in Folge dessen steigt die Schwefelsäure durch G H in das oberste Gefäss zurück, das Zink kommt ausser Berührung mit der Säure und die Gasentwicklung hört auf. Bei Wiedergebrauch des Apparates hat man dann blos die Hähne wieder zu öffnen und den Blasebalg in Bewegung zu setzen.

Sobald die Säure beinahe vollständig abgestumpft ist, lässt man die Lösung des schwefelsauren Zinks, die sich gebildet hat, durch den Ansatz E ausfliessen, verschliesst dieselbe dann wieder und giebt neue Säure durch D in den Apparat. Nach jeder neuen Beschickung, sei es mit Schwefelsäure, sei es mit Zink, kommt Luft in das Innere des Entwicklers und diese bildet bei Ingangsetzung desselben mit dem zuerst sich entwickelnden Wasserstoff Knallgas. Es muss desshalb immer die Vorsicht gebraucht werden, dass man nach jeder neuen Beschickung das Wasserstoffgas, ehe man es ansteckt, einige Zeit aus der Löthrohrspitze

b a Fig. 67 entweichen lässt, denn sonst können gefährliche Explosionen entstehen.

Selbstverständlich widerstehen diese Löthungen mit Blei allein den Einflüssen der Kammergase und der flüssigen Schwefelsäure weit besser als Löthungen aus Blei mit Zinn, und es gehören desshalb die Apparate zur Selbstlöthung zu den nützlichsten Utensilien einer Schwefelsäurefabrik. Dieselben werden übrigens nicht blos bei Löthungen an Bleikammern, Pfannen und Röhren in Schwefelsäurefabriken, sondern auch in anderen Fabriken verwendet. So zur Herstellung der Krystallisateure aus Blei, die bei der Fabrikation des Borax, des Kupfervitriols, des Alauns etc. verwendet werden, ferner zur Herstellung der Bleicuven in Stearinsäurefabriken, der Flusssäureapparate, zu Löthungen von Platin mit Gold, von Kupfer mit Messing, von Zink mit einer Legirung von 95 Thln. Blei und 5 Thln. Zinn, von Eisen mit Kupfer etc. Von besonderem Werth ist endlich die Anwendbarkeit des Apparates zum Ausschmelzen des Platins aus den noch unreinen Erzen, wobei man das sogenannte natürliche Platin erhält, eine Legirung von Platin mit Iridium und Rhodium, welche der heissen Schwefelsäure besser widersteht als ganz reines Platin. Uebrigens kann man das Wasserstoffgas auch durch Leuchtgas und, wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, die Luft durch reines Sauerstoffgas ersetzen. Um einen Anhalt zu geben für den Wärmeeffect, der bei diesen verschiedenen Anwendungen des Apparates hervorgebracht werden muss, folgen hier einige Angaben über die Schmelzpunkte einer Reihe von Metallen und Legirungen:

Loth für Eisen	1 Blei + 3 Zinn . .	186°
	1 „ + 1 „ . .	195
Loth für Blei	reines Zinn . . .	225—228
	2 Blei + 1 Zinn . .	275
	Blei	330—335
	Zink	450—500
	Kupfer	1000
	Gusseisen	1050—1200
	Gold	1130—1200
	Reines Eisen . . .	1500—1600
	Platin	1800—1900

Ueber die Zahl und Grösse der Kammern sind schon weiter oben Mittheilungen gemacht: es richten sich dieselben nach der Menge des Schwefels, der im Brenner verbrannt wird. Hauptsache ist dabei immer, den Kammergasen eine grosse Oberfläche darzubieten, an der sie sich reiben, in Folge dessen sich innigst mischen und sich leichter verdichten. Aus diesem Grunde bringt man neuerdings immer eine Reihe von Kam-

mern hintereinander an; man kann jedoch denselben Zweck auch mit einer, höchstens zwei Kammern, wie mit fünf oder sechs erreichen, wenn man in denselben Vorrichtungen anbringt, welche die Oberfläche vermehren. Tafel VIII, Fig. 1 zeigt eine Einrichtung dieser Art.

A ist der Brenner, d′ d′ sind Tiegel oder kleine Wagen aus Gusseisen, in welchen das Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure eingebracht wird, B Röhre aus Gusseisen, welche mit dem Bleirohr C in Verrindung steht und durch welche die Gase in die Kammern gelangen. D E F G H I J K L Abtheilungen, welche gebildet sind durch Eisenstangen, die vom Boden bis zur Decke der Kammer reichen und letztere stützen. Dieselben sind vollständig mit Blei umhüllt und tragen auf Bleihaken Scheiben aus Glas, welche, wie es Fig. 2 zeigt, aufgestellt sind. Diese Scheidewände sind abwechselnd etwas kürzer, als der Breite der Kammer entspricht, bewirken auf diese Weise, dass die Gase im Zickzack durch die Kammer gehen, verlängern dadurch den Weg derselben und erleichtern durch ihre grosse Oberfläche die Verdichtung der Dämpfe, sowie die Einwirkung der Gase aufeinander. Ausserdem ist die Temperatur in diesen Kammern constanter als in den anderen, welche blos seitliche Wände haben. Der Wasserdampf wird durch die Röhren e f h i zugeleitet. M N ist ein Bleirohr, welches die erste mit der zweiten, kleineren Kammer verbindet. Dieselbe ist ebenso eingerichtet wie die erste: O, P Scheidewände mit Glastafeln, Wasserdampfrohr, Q R Röhre, durch welche die Kammergase in den Refrigerator R geleitet werden, von wo sie durch S in eine der oben beschriebenen Condensationsvorrichtungen gelangen.

In einigen Fabriken, die in neuerer Zeit nach diesem System eingerichtet wurden, reducirt sich der Apparat auf eine einzige grosse Kammer von bis zu 3000 bis 4000 Kubikmeter Inhalt. Indessen hat man mit Systemen, die nach der ersten grossen Kammer eine zweite kleinere mit einer oder zwei Scheidewänden enthalten, bessere Resultate erzielt. Natürlich fliesst auch bei diesen Kammersystemen die Säure, welche sich in der zweiten Kammer ansammelt, in die Hauptkammer zurück.

Es sei hier noch ein System erwähnt, bei welchem mit nur einer Kammer gewirthschaftet wird, die aber durch Zwischenwände in drei Abtheilungen getheilt ist. Diese Zwischenwände sind aus Bleiplatten hergestellt und reichen nicht bis auf den Boden der Kammer, so dass die einzelnen Abtheilungen durch die Kammersäure von einander abgesperrt sind. Auf diese Weise kann die Kammersäure der drei Abtheilungen communiciren. Die Kammergase werden durch Röhren, die möglichst nah über dem Niveau der Kammer-

säure beginnen und im oberen Theil der Zwischenwände eingesetzt sind, von der einen in die folgende Abtheilung geleitet.

Aufstellung der Bleikammern. Gewöhnlich findet man die Bleikammern in einer Richtung hintereinander auf Holzgerüsten aufgestellt, so wie dies aus der Zeichnung Taf. V hervorgeht. In Deutschland, Frankreich und andern Ländern des Continents sind sie wegen der im Winter eintretenden starken Temperaturabnahme überdacht und mit einem leichten Gemäuer umgeben; in England dagegen, wo jene Temperaturabnahme weit geringer ist, stehen sie häufig unter freiem Himmel.

Man kann den Betrieb besser überblicken und bequemer leiten, wenn man Anfang und Ende des Kammersystems, wie Fig. 68 zeigt, zusammenlegt, indem gerade diese Theile des Systems die meiste Aufmerksamkeit erfordern. A A′ Brenner, deren Platten jede eine Länge von

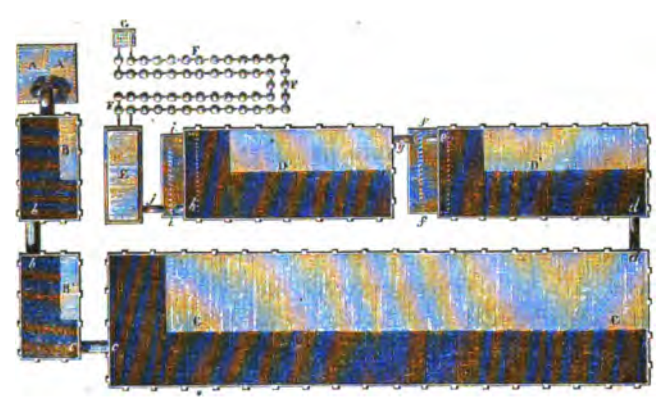


Fig. 68.

2 Meter und eine Breite von 4 Meter hat. Ein 70—80 Centimeter weites Rohr führt die Verbrennungsgase mit der überschüssigen Luft in die erste Vorkammer B. Diese ist 7 Meter lang, 4 Meter breit, 5 Meter hoch und nimmt die Kammersäure aus der zweiten Kammer auf, welche sie selbst wieder an die Hauptkammer entlässt. B′ zweite Kammer von derselben Grösse wie die erste, mit welcher sie durch das Rohr b b, von 60—66 Centimeter Durchmesser, in Verbindung steht. C C Hauptkammer, deren Boden tiefer liegt als derjenige der übrigen Kammern, so dass sie die in denselben condensirte Säure aufnehmen kann. Diese Hauptkammer ist 36 Meter lang, 9 Meter breit und 6 Meter hoch. D ist die vierte Kammer: von 14 Meter Länge, 6 Meter Breite und 5 Meter Höhe und steht durch das Rohr d d mit der Hauptkammer in Verbindung, ff geschlossener, mit Abtheilungen versehener Refrigerator (entsprechend M M auf Taf. V), in welchem sich ein Theil der Dämpfe

verdichten. D' fünfte Kammer, von derselben Grösse wie D; in dieselbe wird kein Wasserdampf geleitet; ii ähnliches Reservoir wie ff.

Nach den gegebenen Dimensionen haben die beiden Vorkammern

einen Inhalt von	280	Kub.-Meter.
Die Hauptkammer	1944	„ „
Die 4te und 5te Kammer	840	„ „
Der Inhalt der fünf Kammern ist	3064	Kub.-Meter.

Sie erhalten innerhalb 24 Stunden die Verbrennungsgase von 1500—1600 Kilogrammen Schwefel.

F F ist eine doppelte Reihe von Bombonnes, die mit 60grädiger Schwefelsäure gefüllt sind. G ist der Kasten mit durchlöcherter Zwischenwand zum Reguliren des Zuges.

Leitung des Betriebes. Soll ein Kammersystem von Neuem in Betrieb gesetzt werden, so giebt man auf den Boden der Hauptkammer soviel Schwefelsäure von 45° B., dass die nicht ganz bis auf den tellerartig eingerichteten Boden der Kammer reichenden Seitenwandungen dadurch von der äusseren Luft vollständig abgeschlossen sind. Statt Schwefelsäure Wasser aufzugeben, empfiehlt sich desshalb nicht, weil dieses schweflige Säure und salpetrige Säure aufnimmt und den Bleiboden angreift und weil Wasser salpetrige Säure unter Bildung von Stickoxydul zum Theil zersetzt. Sobald der Verschluss mittelst Schwefelsäure hergestellt ist, lässt man aus dem Brenner schweflige Säure einströmen und verdrängt damit die Luft aus den Kammern. Es folgt hierauf das Zuleiten der flüssigen Salpetersäure oder der Salpetergase durch Einbringen der mit Salpeter und Schwefelsäure beschickten Töpfe oder Wagen. Zu Anfang wird ein Ueberschuss von Salpetersäure angewendet. Die Temperatur im Innern der Kammern steigt durch Einwirkung der Gase ganz allmälig, und sobald die Temperaturerhöhung auch an den Wandungen von aussen deutlich wahrnehmbar ist, geht man mit dem Salpetersäurezusatz auf die normale Menge zurück. An der inneren Fläche von Thonstöpseln, die an verschiedenen Stellen in Löchern der Kammerwandungen sitzen, kann man beobachten, ob die Schwefelsäurebildung sich in richtigem Gang befindet. Ist dies der Fall, so lässt man den Wasserdampf einströmen.

Zuleitung der schwefligen Säure. Ueber die Menge des zu verbrennenden Schwefels im Verhältniss zum Kammerraum sind schon S. 252 die nöthigen Angaben gemacht. Bei nicht continuirlichen Brennern ist es wesentlich, dass der Schwefel in kleinen Partien, von Stunde zu Stunde eingegeben werde. Die Hitze im Brennraum darf ferner nie zu hoch gesteigert werden, weil sonst der Schwefel zu rasch abbrennt und Schwefeldampf mit den übrigen Gasen in die Kammern gelangen.

kann. Eine Erniedrigung der Temperatur im Brennraum wird bewirkt durch Verminderung des Luftzuges, Vermindern der Beschickung etc. Selbstverständlich ist ein regelmässiger Betrieb um so leichter zu bewirken, je mehr Brenner an dem Kammersystem in Wirksamkeit sind.

Die Menge der zuzuleitenden Luft richtet sich nach der Quantität des Schwefels, der verbrannt wird. 1 Kilogramm Schwefel verlangt zu seiner Verbrennung zu schwefliger Säure (SO^2) 1 Kilogramm Sauerstoff und zu seiner Oxydation zu Schwefelsäure (SO^3) ein weiteres $^1/_2$ Kilogramm. Da jedoch nicht sämmtlicher Sauerstoff der zugeleiteten Luft verbraucht wird, lässt man pro Kilogramm Schwefel einen Ueberschuss von 0,6 Kilogramm Sauerstoff zutreten. Demnach muss für jedes Kilogramm Schwefel $1 + 0{,}5 + 0{,}6 = 2{,}1$ Kilogramm Sauerstoff in Form von Luft zugeleitet werden. Nimmt man an, 1 Kubikmeter atmosphärischer Luft enthalte bei 0° und 760mm Druck 210 Liter = 0,300 Kilogramm Sauerstoff, so entsprechen obige 2,1 Kilogramm ungefähr 7 Kubikmeter Luft.

Der Zutritt der Luft wird regulirt theils durch Schiebervorrichtungen an den Brennern, theils, aber seltener, durch eigene Apparate, durch welche die Menge der zugeleiteten Luft gemessen und darnach regulirt werden kann. Letztere Apparate finden sich aber noch selten und für gewöhnlich wird die Stärke des Luftzuges blos nach dem Aussehen der Flamme im Schwefelofen beurtheilt und werden die Schieber darnach regulirt.

Die Menge des Wasserdampfes, welcher zugeleitet werden muss, ergiebt sich aus folgender Betrachtung: die Kammersäure von 50° B. enthält in 100 Theilen 51,1 wasserfreie Schwefelsäure, entsprechend 20,44 Schwefel und 48,9 Wasser. Es verlangen demnach 20,44 Thle. Schwefel zur Bildung von 50grädiger Säure 48,9 Thle. Wasser, resp. 1 Kilogramm Schwefel verlangt theoretisch 2,392 Kilogramm Wasser. Da jedoch immer ein Theil des Wasserdampfs mit fortgerissen wird, leitet man für 1 Kilogramm Schwefel 2,5—3 Kilogramm Wasser in Form von Dampf hinzu.

Die Zuführung der Salpetersäure wird entweder mit flüssiger Säure, die vorher aus Natronsalpeter und Kammersäure bereitet wird, oder in Form von Salpetergasen bewerkstelligt, welch letztere, wie S. 252 beschrieben, in dem Brenner oder in einem Raum über dem brennenden Schwefel erzeugt werden. Man rechnet zu Anfang des Betriebes 10—15 p.C., während desselben 5—6 p.C. Salpeter vom Gewichte des zu gleicher Zeit verbrannten Schwefels. Der Theorie nach wäre allerdings, nachdem der Prozess einmal im Gange ist, kein weiterer Zusatz von Salpetersäure mehr nothwendig, doch werden mit dem restiren-

den Stickstoff der Luft immer soviel Oxyde des Stickstoffs mitfortgeführt, dass ein fortwährender Zusatz neuer Salpetersäuremengen erforderlich ist. Hätte man eine billige Methode der Sauerstoffdarstellung, so könnten desshalb nicht blos Millionen Zentner Salpeters erspart, sondern der ganze Prozess der Einwirkung der Gase aufeinander in viel kleineren Räumen vorgenommen werden.

Von hoher Bedeutung für den Verlauf des Betriebs ist die Regulirung der Temperatur in den Kammern. Der Prozess der Schwefelsäurebildung verläuft am vollkommensten, wenn ein in der Höhe von 1½ Meter über dem Boden der Hauptkammer angebrachtes Thermometer 40—44° C. zeigt. Doch schwanken die Temperaturen im Innern der Kammern weit beträchtlicher, zwischen 40 und 60° C. Auch an den Nebenkammern sind Thermometer angebracht. Die Regulirung geschieht durch Vermehrung oder Verminderung der zuzuleitenden Salpetersäure resp. der Salpetergase: je mehr Salpetersäure, desto höher die Temperatur. Damit die Dämpfe der schwefligen Säure nicht zu heiss in die Kammern gelangen, werden sie aus dem Brenner zur Abkühlung zuerst durch lange Röhren oder gemauerte Canäle geleitet. Auch Wasserkühlvorrichtungen finden sich in manchen Fabriken.

Zur Beurtheilung des richtigen Verlaufs der Prozesse in den Bleikammern kommen hauptsächlich zwei Factoren in Betracht: das specifische Gewicht der Kammersäure und die Beschaffenheit der Kammergase.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der sich bildenden Säure ist an verschiedenen Stellen in der Höhe von 1 Meter über dem Boden der Bleikammern ein trichterförmiger Ansatz aus Blei A A, Fig. 69 und 70 angebracht, in welchem sich die an der

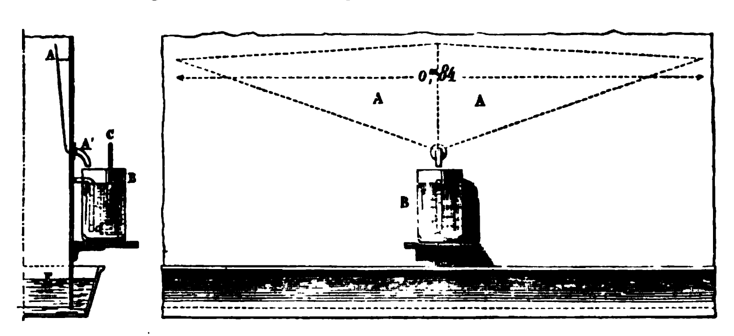


Fig. 69. Fig. 70.

Wand herabfliessende Säure ansammelt. Aus demselben fliesst sie durch das Rohr A', welches die Bleiwandung der Kammer durchdringt, in das Gefäss B, in welchem ein Aräometer schwimmt, und aus welchem die Säure durch d in die Kammer zurückfliesst.

Die Beschaffenheit der Gase beurtheilt man durch den Geruch und nach ihrer Farbe. Ersteren nimmt man wahr durch Probeöffnungen, letztere durch in die Seitenwände der Bleikammern einander gegenüber eingesetzte Glasscheiben, die Beobachtungsfenster. Die Farbe der entweichenden Gase wird ebenfalls entweder durch Beobachtungsfenster oder durch eingesetzte weite Glasröhren beobachtet. Sie muss röthlichgelb sein. Ist sie zu dunkel, so ist zu viel Salpetersäure vorhanden, ist sie zu hell, so entweicht schweflige Säure und Schwefelsäure. In letzterem Falle muss die Salpetersäuremenge vermehrt werden.

Zur Beurtheilung der Absorption der nitrösen Gase durch die Schwefelsäure des Kohkthurmes oder anderer Condensationsvorrichtungen bedient man sich am besten der HART'schen Titration. Diese beruht darauf, dass Harnstoff und salpetrige Säure in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zerfallen. Setzt man desshalb zu einer Lösung mit bestimmtem Harnstoffgehalt aus einer Bürette von der zu untersuchenden Schwefelsäure, so tritt mit Jodkaliumstärkekleister so lange keine Bläuung ein, als noch unzersetzter Harnstoff vorhanden ist, indem die salpetrige Säure, welche die Bläuung bedingt, zerstört wird. Aus der Menge der zur Zersetzung einer bestimmten Harnstoffmenge nöthigen Säure lässt sich der Gehalt der Säure an salpetriger Säure leicht berechnen.

Reinigung der Kammersäure. Wenn die Säure concentrirt werden soll, so wird sie vorher meist noch einem Reinigungsprozess unterworfen; denn je nach der Art der Rohmaterialien, welche in der Fabrikation verwendet werden, kann sie verschiedene Verunreinigungen enthalten; häufig ist dieser Reinigungsprozess auch mit der Concentration verbunden. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen sind: schweflige Säure, Selen *, Thallium **, Blei, organische Stoffe, arsenige Säure und die Oxyde des Stickstoffs (Salpetersäure, salpetrige Säure etc). Für gewöhnlich beschränkt sich der Reinigungsprozess auf die Beseitigung der beiden letzteren.

Die arsenige Säure wird entfernt durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die auf 45° B. verdünnte Säure, die man während des Einleitens des Gases sehr zweckmässig erwärmt. Das gefällte Schwefelarsen wird durch Filtration von der Säure getrennt. Das Schwefelwasserstoffgas wird entweder ausserhalb erzeugt durch Uebergiessen von

* Das Selen findet sich in grösserer Menge in dem sogenannten Selenschlamm, welcher aus schwefelsaurem Bleioxyd und den Bestandtheilen des Flugstaubes, der aus den Brennern in die Kammern gelangt, herrührt. Derselbe hat je nach der Natur des verwendeten Materials sehr verschiedene Zusammensetzung.

** Auch das Thallium findet sich häufig in grösserer Menge im Selenschlamm.

Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure oder wohl auch nach DUPASQUIER in der zu reinigenden Säure selbst durch Zusatz von Schwefelbaryum. Auch durch Zersetzung von glühendem Pyrit durch kohlenwasserstoffhaltige Generatorgase lässt sich nach WELTZ das Schwefelwasserstoffgas erzeugen *.

Ist das Arsen blos als arsenige Säure vorhanden, so lässt es sich leicht nach der BUCHNER'schen Methode entfernen. Es wird dabei Salzsäure-Gas in die Schwefelsäure geleitet, wodurch die arsenige Säure in Arsenchlorür übergeht, welch letzteres schon beim Erhitzen der Säure auf 132° entweicht. Ist Arsensäure zugegen, so muss dieselbe vor der Behandlung mit Salzsäure durch Einleiten von schwefligsaurem Gas oder Erhitzen mit Kohle zu arseniger Säure reducirt werden.

Die Oxyde des Stickstoffs (Salpetersäure, salpetrige Säure etc.) werden, falls die Säure mittelst Schwefelwasserstoff von Arsen befreit wurde, zerstört; ist dies aber nicht geschehen, so kann man dieselben auch für sich allein entfernen. Es geschieht dies am besten durch Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak. Das Ammoniak wirkt beim Erhitzen auf salpetrige Säure nach folgender Gleichung ein:

$$NH^3 + NO^3 = 2N + 3HO \text{ oder:}$$

$$2NH^3 + N^2O^3 = 4N + 3H^2O.$$

Sehr vollständig können sie auch durch Erhitzen mit etwas Oxalsäure entfernt werden. Hiebei wirkt das Kohlenoxyd, welches sich neben Kohlensäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxalsäure bildet, reducirend auf die Oxyde des Stickstoffs ein. Salpetersäure entfernt man nach WACKENRODER am einfachsten durch Erhitzen mit etwas Zucker oder Stärkemehl, nach BARRUEL mit etwas Schwefel. Auch durch Behandeln mit schwefligsaurem Gas allein können die Oxyde des Stickstoffs zum grossen Theil entfernt werden.

5. Concentration der Schwefelsäure.

Die Concentration der Schwefelsäure zerfällt in zwei Theile: die Concentration auf circa 60° B. in offenen Bleipfannen und die letzte Concentration auf 66° B, welche in Platinkesseln oder Glasretorten ausgeführt wird, da andre Materialien entweder die hohe Temperatur nicht ertragen, oder von der heissen Säure angegriffen werden.

Concentration in Bleipfannen und Platinkesseln. Ein zur Concentration der Schwefelsäure sehr gebräuchlicher Apparat ist Taf. VI abgebildet. Er besteht aus zwei Bleipfannen A und B, welche durch Gusseisenplatten unterstützt sind und durch die abgehende Feuerluft des Ofens C erhitzt werden. Direct über C befindet sich der.

* Siehe weiter unten „die Darstellung des Schwefelwasserstoffgases."

Platinkessel, in welchen sich die schon auf etwa 60° B. concentrirte Säure aus der Pfanne B ergiesst und zum Sieden erhitzt wird. Wie schon oben erwähnt, ist das Platin ein Metall, welches weder durch die kalte, noch auch durch die siedende Schwefelsäure zerstört wird, denn sein Schmelzpunkt (1800—1900° C.) liegt weit über dem Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure (338° C.) und chemisch wird es von derselben gar nicht angegriffen. Wenn die Platinkessel im Betriebe trotzdem oft stark angegriffen werden, so rührt dies theils von Oxyden des Stickstoffs, die in hoher Temperatur etwas auf Platin einwirken, theils auch von Chlor her, welches aus kochsalzhaltigem Salpeter in die Säure kommt.

Die Schwefelsäure gelangt durch ein Bleirohr aus den Kammern zuerst in die Pfanne A, in welcher häufig nebenbei ein Reinigungsprozess vorgenommen wird. Derselbe besteht darin, dass man die Schwefelsäure in der Wärme mit schwefligsaurem Gas behandelt, wodurch die Oxyde des Stickstoffs zu Stickoxyd reducirt werden, während aus der schwefligen Säure Schwefelsäure entsteht. Der Apparat, in welchem diese Einwirkung vor sich geht, besteht aus einem Deckel aus Bleiplatten, welcher glockenartig über der Schwefelsäure in A steht. Die vier vertikalen Seitenwandungen schliessen das Innere luftdicht nach aussen ab, während die vertikalen Zwischenwandungen, wie aus der Horizontalprojection des ganzen Apparates ersichtlich, nicht ganz bis zur gegenüberstehenden Seitenwand reichen, so dass das schwefligsaure Gas, das bei a eintritt, einen möglichst grossen Weg zurückzulegen hat und dabei möglichst mit der Schwefelsäure in Berührung kommt.

Die schweflige Säure wird dem Brenner A, Taf. V entnommen und durch ein Rohr bei a Taf. VI unter den oben beschriebenen Bleideckel geleitet. Es circulirt dann in der Richtung der Pfeile über der erhitzten Schwefelsäure, der Ueberschuss tritt mit dem gebildeten Stickoxyd und Stickoxydul sowie den mitgerissenen Wasserdämpfen bei a wieder aus und gelangt durch die dort angesetzte Röhre in den weiten Bleiansatz x, Taf. V, aus welchem die Gase in die erste Kammer E' des Bleikammersystems treten. Um die schweflige Säure aus dem Brenner heraus und durch den ganzen Apparat zu saugen, befindet sich bei x, Taf. V ein Dampfaspirator, bestehend aus einem 3 Centimeter weiten Dampfrohr, aus welchem durch eine 3 Millimeter weite Oeffnung gespannter Dampf (ungefähr 2 Atmosphären) ausströmt. Aus der ersten Pfanne fliesst die Schwefelsäure durch einen Heber in die zweite B, in welcher eine weitere Concentration auf circa 60° B. stattfindet. In dieser Pfanne werden häufig die letzten Reste der Oxyde des Stickstoffs durch Zusatz von etwa ½—1 Tausendstel schwefelsauren Ammoniaks

zerstört. Die Säure fliesst dann durch den Heber c in den Regulator d, dessen innere Einrichtung aus der Zeichnung (unten rechts) auf Taf. VI zu ersehen ist. Er besteht aus dem cylindrischen Gefäss d mit Ausflussrohr, in welchem ein kleiner an Ketten hängender Eimer d′ beliebig herauf- und herabgezogen werden kann. Dadurch wird das Niveau der Säure, in welchem das äussere Ende des Hebers steht, erhöht oder erniedrigt und je nachdem fliesst dann weniger oder mehr Säure durch das Ausflussrohr von d durch den Trichter in den Platinkessel. Man hat es also in der Hand, beliebige Quantitäten Säure nachlaufen zu lassen.

Häufig findet man statt blos zwei Bleipfannen drei, auch vier treppenartig hintereinander aufgestellt, auch haben sie meistens eine eigene Feuerung. Erwähnt sei hier noch, dass in manchen Fabriken die erste Concentration mit oberschlägigem Feuer ausgeführt wird. Dabei werden die Feuergase in einem gemauerten Raum über die Schwefelsäure hinweggeführt.

Man kann Kammersäure, die mit 53—54° B. aus den Bleikammern kommt auf 56° concentriren und sie zugleich von den Oxyden des Stickstoffs befreien durch die Fig. 71 und 72 im Querschnitt und Grundriss versinnlichte Einrichtung. Die Kammersäure tritt durch das Rohr a in eine Bleipfanne b b b, die von einem Mauerwerk c c c aus feuerfesten Steinen umgeben ist. Die Säure fliesst langsam um die Zunge d d herum gegen das Rohr e, durch welches sie in die Bleipfannen neben dem Platinkessel geführt wird. Auf diesem Weg ist die Säure in ihrer ganzen Oberfläche der Einwirkung eines Stromes von schwefligsaurem Gas und atmosphärischer Luft ausgesetzt, welcher aber eine dem Lauf der Schwefelsäure entgegengesetzte Richtung, die Richtung der Pfeile Fig. 72 hat. Die schweflige Säure wird in dem Ofen f durch Verbrennung von Schwefel erzeugt und gelangt durch das gusseiserne Rohr g g mit Luft gemischt zuerst in die gemauerte Abtheilung h h, in welcher sich der grösste Theil des Schwefeldampfes verdichtet. Von da machen sie dann den schon beschriebenen Weg über die Schwefelsäure hinweg, entziehen ihr einen Theil des Wassers, zerstören die nitrösen Beimengungen und werden endlich durch das Rohr i in die erste Kammer des Bleikammersystems geleitet.

Die letzte Concentration der Säure wird meistens in Platingefässen ausgeführt. Man unterscheidet dabei zwischen intermittirendem und continuirlichem Betrieb.

Wenn man mit intermittirendem Betrieb arbeitet, so wird der Kessel D Tafel VI zu ³/₄ mit Säure angefüllt, was man mittelst des Platinschwimmers f beobachten kann und sobald etwa ²/₁₀ der Flüssigkeit abdestillirt sind, lässt man von Neuem Schwefelsäure nachfliessen.

Die beim Sieden der Säure entstehenden Dämpfe entweichen durch den Helm D und den daran befindlichen Ansatz in die Kühlschlange e e e, worin sie verdichtet werden und dann in einen Bleibehälter fliessen.

Fig. 71.

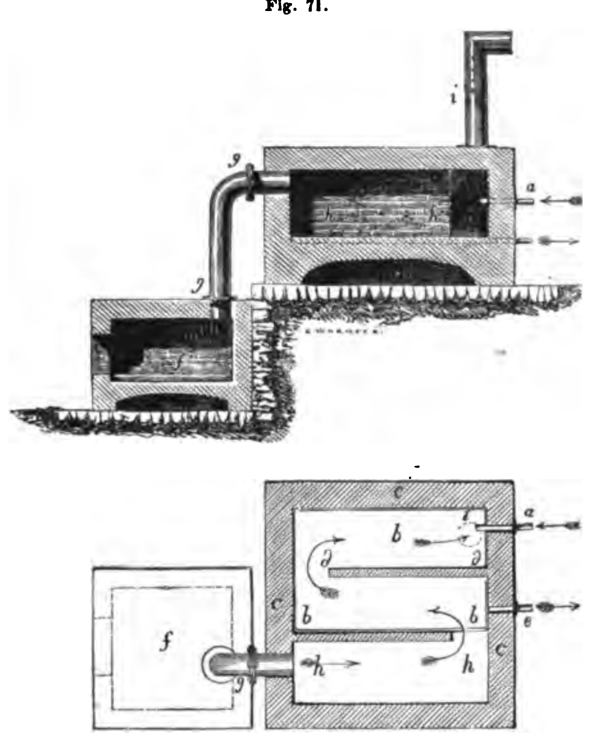


Fig. 72.

Die auf diese Weise abdestillirte Flüssigkeit enthält im Anfang sehr viel Wasser und nur ganz wenig Säure, aber in dem Maasse als die Säure in dem Platinkessel sich concentrirt, steigt der Siedepunkt derselben, dem entsprechend nimmt aber der Gehalt der abdestillirenden Flüssigkeit an Säure zu und man könnte auf diese Weise den Siedepunkt so hoch steigern, dass die reine Säure überginge. Doch so weit geht man gewöhnlich nicht, es sei denn, dass es sich um Darstellung sogenannter extra concentrirter Säure * handelte, welche à 100

* Es ist dies die Säure, welche mit einem rationell construirten Aräometer 66° B. zeigen sollte. Sie zeigt aber aus dem Grunde immer mehr als 66°, weil höchst ungerechtfertigter Weise die Aräometer von BAUMÉ so hergestellt sind, dass man den Punkt, bis zu welchem dieselben in gewöhnlicher englischer Schwefelsäure einsinken, mit 66° bezeichnet, während dieser Punkt doch eigentlich blos circa 64° entspricht.

Kilogramm um 2 bis 3 Frcs. theurer verkauft wird. Diese Säure ist desshalb bedeutend theurer, weil man erstens bei ihrer Gewinnung eine geringere Ausbeute erhält, zweitens eine grössere Menge Brennmaterial verbraucht und drittens, weil der Platinkessel dabei weit stärker angegriffen wird. Wegen der hohen Temperatur nämlich, die bei ihrer Concentration nothwendig ist, ist die Abkühlung durch die aus der Bleipfanne einfliessende viel kältere Säure so bedeutend und ziehen sich die Wandungen plötzlich so stark zusammen, dass nach einer grösseren Zahl von Operationen in Folge öfteren Werfens der Wandungen Risse in dem Kessel entstehen. Man destillirt die Säure gewöhnlich nur so lange, bis das Destillat, die Trippsäure, circa 20° B. zeigt. PAYEN giebt für die Trippsäure 45° B. an, demnach wäre diese letztere Schwefelsäure etwas concentrirter. Die in dem Kessel zurückbleibende Säure zeigt dann 66° B. an der empirisch festgestellten BAUMÉ'schen Aräometerscala.

Der continuirliche Betrieb, wobei die Säure fortwährend zufliesst und abgelassen wird, ist für gewöhnlich dem intermittirenden vorzuziehen. Man erhält dabei nur eine Säure von circa 65° B., die aber für die meisten Zwecke so gut wie 66grädige zu gebrauchen ist. Dabei producirt man aber um circa die Hälfte mehr als bei intermittirendem Betrieb und schont den Platinkessel viel mehr, weil das Niveau in demselben immer gleich bleibt und keine plötzlichen Abkühlungen eintreten.

Wenn die Concentration der Säure den gewünschten Grad erreicht hat, wird sie mittelst des Hebers aus Platin g g′ g″ h, Taf. VI, der bis auf 1 Centimeter Entfernung vom Boden der Blase hinabreicht, abgezogen. Man nimmt, um das Ausfliessen der Säure einzuleiten, die beiden Platinstöpsel g′ g″ ab und giesst durch einen der beiden kleinen Trichter Schwefelsäure in den längeren Schenkel des Hebers. Die zweite Trichteröffnung ist da, um der Luft Austritt zu gestatten. Sobald der Schenkel bis zur Trichteröffnung vollständig gefüllt ist, verschliesst man wieder mit den beiden Platinstöpseln g′ g″ und öffnet den Hahn h. Dadurch tritt der Heber in Wirksamkeit, die concentrirte Säure fliesst ab und wird auf Ballons oder Krüge gefüllt. Da die Säure bei ihrem Austritt aus dem Platinkessel sehr heiss ist und in Folge dessen die Ballons springen würden, muss sie vor dem Einfüllen möglichst abgekühlt werden. Es kann dies auf verschiedene Weise geschehen. Bei dem auf Taf. V gezeichneten Apparat geht das Heberrohr durch ein mit Blei ausgeschlagenes Bassin K, welches an seiner tiefsten Stelle einen continuirlichen Zufluss für kaltes, an seiner höchsten Stelle einen Abfluss für das erwärmte Wasser hat. An anderen Apparaten ist das Bassin

durch ein weites Rohr aus Kupfer oder Eisen ersetzt, welches den äusseren Schenkel des Hebers umgiebt und in welches unten kaltes Wasser zugeleitet wird, oben das warme Wasser abfliesst, ebenso wie bei dem LIEBIG'schen Kühler. Sehr häufig wird auch das Heberrohr in zwei (wie z. B. bei der Figur auf Taf. VI), drei, vier und noch mehr Röhren verzweigt, um die abkühlende Oberfläche zu vergrössern. Dabei haben aber die verzweigten Röhren zusammengenommen nicht mehr Querschnittfläche als das Heberrohr an seinem oberen oder unteren Ende, wo die einzelnen Theile wieder vereinigt sind. Bei Einrichtungen noch anderer Art ergiesst sich die Säure aus dem Heberrohr durch einen Trichter in einen Schlangenkühler, in welchem die Abkühlung noch vervollständigt wird. Sollen die Gefässe gleich auf Versandt gefüllt werden, so setzt man einen Schwimmer aus Platin oder Glas ein, der über den Hals des Ballons hervorragt und der, wenn das Niveau bis auf 4 oder 5 Centimeter unter der Mündung des Ballons gestiegen ist, durch einen Mechanismus eine Klingel in Bewegung setzt. Dadurch wird der Arbeiter darauf aufmerksam gemacht, wann er den Hahn zu schliessen und den Ballon zu wechseln hat.

Ein verbesserter Apparat von CHAPUIS, DEMOUTIS und QUENESSEN ist Fig. 73 und 74 abgebildet. Der Kessel ruht auf einer Mauer und

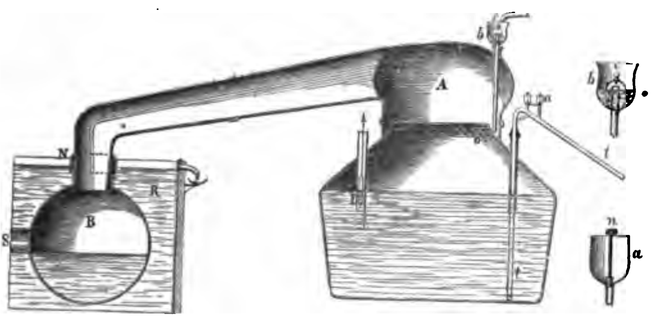


Fig. 73.

einer Bank von feuerfesten Steinen und wird erhitzt durch die Feuerluft des Ofens E, welche in den Canälen O, O′ um den Kessel circulirt. Ueber dem Kessel der Helm A, dessen Hals die Dämpfe in eine Kühlschlange aus Blei B, S, S, R leitet. Die Hohlkugel B, die sich am Anfang des Schlangenrohrs befindet, ist immer halb mit verdichteter Säure gefüllt und wird in Folge dessen von den herabfallenden Tropfen nicht angegriffen. Der continuirliche Zufluss der 60grädigen Säure wird auch hier mittelst der Vorrichtung d, Taf. VI bewerkstelligt. Aus dieser fliesst sie in den Trichter b, in welchem sich eine kleine Heberglockenvorrichtung befindet und von da durch das Trichterrohr in eine Tropf-

vorrichtung mit Löchern c. Durch diese wird die Säure an den Seitenwänden der Blase vertheilt, fliesst an diesen herab und erleidet dabei

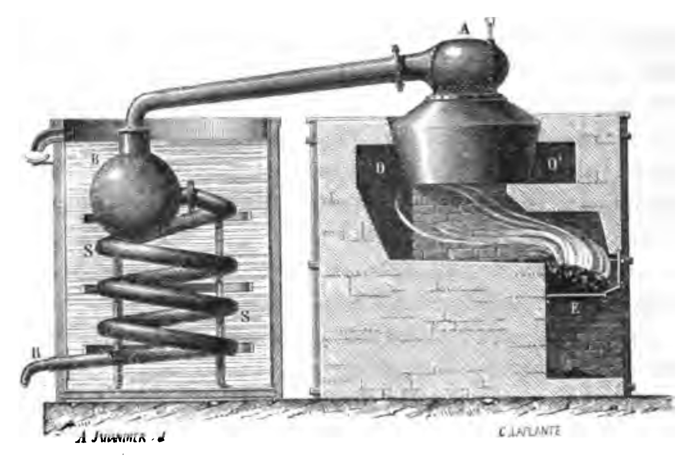


Fig. 74.

schon eine beträchtliche Concentration ehe sie zu dem übrigen Inhalt der Blase gelangt. Auf einer anderen Seite der Blase ist der Heber angebracht, durch welchen die concentrirte Säure fortwährend abgezogen wird. Die Klärung, Abkühlung und das Einfüllen der Säure in Versandtballons soll bedeutend erleichtert werden durch die Fig. 75 abgebildete Einrichtung. Die Säure fliesst aus dem Ende des Kühlhebers

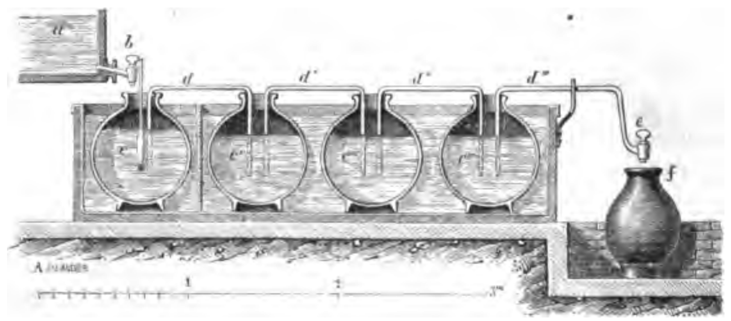


Fig. 75.

durch den Hahn b in eine Reihe von 4—6 Ballons c c′ c″ c‴, die in einem langen mit kaltem Wasser gefüllten Trog stehen und mit einander durch die Heber d d′ d″ communiciren. Durch einen vierten Heber d‴ aus Platin, der durch den Hahn e verschliessbar ist, kann die concentrirte und gehörig abgekühlte Säure in die für den Versandt gebräuchlichen Ballons abgefüllt werden. Um an Platin zu sparen und dadurch den ganzen Apparat billiger zu machen, werden von Johnson,

MATTHEY und Comp. Platinapparate mit Bleihut angefertigt. Dieselben bestehen aus einem Platinkessel, dessen oberer Rand zu einer in Eisen liegenden Rinne umgebogen ist. In dieser Rinne steht der kegelförmige Bleihut, der durch hydraulischen Verschluss mit dem Kessel verbunden ist. Bis jetzt fehlt es noch an einer passenden Kühlvorrichtung für den Bleihut, welcher ohne Abkühlung sich in Folge seiner eigenen Schwere einbiegt und ganz heruntersinkt. Ein Hut mit doppelten Wandungen, zwischen welchen die Kammersäure zur Abkühlung der Innenwandung des Deckels und zu ihrer eigenen Vorwärmung circulirt, könnte dem Uebelstande vielleicht abhelfen.

Ein Apparat, vollständig aus Platin, dessen Kessel 63 Kilogramm (1 Kil. = 2 Pfd.), Helm 6 Kilogramm, Ansätze, Schwimmer etc. 2 Kilogramm und Heber 10 Kilogramm wiegt, kostet ungefähr 80000 Frcs. Mit einem derartigen Apparat können täglich 4000 Kilogramm englische Schwefelsäure producirt werden. Die Interessen und der Gebrauch entsprechen täglich 24 Frcs., so dass auf je 100 Kilogramm 60 Centimes zuzuschlagen sind, welche die Kosten des Platinapparates verursachen. Es ist dies jedenfalls weniger als die Kosten für die älteren Glasapparate in Paris, Rouen etc. betragen, nicht gerechnet die Gefahr, welche die Arbeiter beim Arbeiten mit Glasretorten beständig laufen. Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse für den Platinapparat bei continuirlichem Betrieb, wobei täglich 6000 Kilogramm producirt werden können und die Kosten sich pro 100 Kilogramm Säure auf 40 Centimes reduciren. Die Preise von JOHNSON, MATTHEY u. Comp. sind: für einen Apparat, welcher täglich 8000 Kilogramm producirt, 62500 Frcs., für einen Kessel à 5000 Kilogramm täglich, 41000 Frcs. Selbstverständlich sind diese letzteren Apparate schwächer im Platin.

Concentration der Säure in Glasgefässen. In den ersten Zeiten der Fabrikation der Schwefelsäure wurde dieselbe in grossen Glasretorten von der gewöhnlichen Form concentrirt, deren jede in einer Sandkapelle aufgestellt war. Solcher Retorten waren immer 10, 12 und noch mehr in zwei Reihen neben einander in einem Galeerenofen aufgestellt und wurden mittelst einer einzigen Feuerung erhitzt. Mittelst Allongen standen die Retorten mit Ballons in Verbindung, welche die überdestillirte Säure aufnahmen. Diese Einrichtung ward vereinfacht und besonders der Aufwand an Brennmaterial verringert, indem man die Retorten mit einem geeigneten Thon beschlug und sie dann auf freiem Feuer erhitzte.

An manchen Orten ist dieser Apparat noch in Gebrauch, so in der Nähe von Montpellier und überhaupt in der nächsten Umgebung von Glashütten, wo der Preis einer grossen Retorte nicht zu hoch kommt.

Neuerdings wird den Platinapparaten durch eine neue Sorte von Glasgefässen wieder stark Concurrenz gemacht. Diese Glasgefässe sind cylinderförmig, haben einen nach aussen stark gewölbten Boden und sind oben mit einem Hals versehen, in welchem das eine Ende eines weiten, halbkreisrunden Glasrohrs in hydraulischem Verschluss festsitzt. Das andere Ende des Glasrohrs steht ebenfalls durch hydraulischen Verschluss mit einer Bleivorlage in Verbindung, in welchem sich die überdestillirte verdünnte Säure ansammelt. Das Glasgefäss steht mit seiner ganzen Höhe in einer Sandkapelle, die aber nur auf dem Boden mit Sand bedeckt ist. Jede Kapelle hat eine eigene Feuerung und diese ist so eingerichtet, dass die Flamme um die Kapelle circulirt. Nachdem die Concentration weit genug vorgeschritten ist, werden die Röhren, welche die Glasgefässe mit den Bleigefässen verbinden, abgenommen und die Säure mit einem Glasheber herausgehoben. Die Retorten werden dann gleich wieder mit schon heisser Säure gefüllt. Eine solche Retorte fasst 136 Liter und giebt bei jeder Operation 160 Kilogramm concentrirte Säure. Auch Glasgefässe zur Concentration der Schwefelsäure in Form von Ballons werden, namentlich in England, neuerdings angewendet.

Man ist in neuerer Zeit durch möglichst vortheilhafte Construction der Glasgefässe und ihrer Feuerungen so weit gekommen, dass die Betriebskosten für dieselben sammt Zinsen nur etwa die Hälfte dessen betragen, was die Platinapparate verlangen.

In Deutschland und Frankreich wird vorwiegend in Platingefässen, in England dagegen circa 70 p.C. aller englischen Schwefelsäure in Glasapparaten concentrirt.

Von den Abänderungsvorschlägen für die Concentration der Schwefelsäure hat sich bis jetzt noch keiner Bahn gebrochen, wesshalb sie hier nur kurz erwähnt seien. Kuhlmann, sowie Keller empfahlen Anwendung des luftverdünnten Raumes, wodurch der Siedepunkt der Säure so erniedrigt werden soll, dass sogar Bleigefässe angewendet werden können. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass sie trotzdem dabei zu stark leiden. Clough schlug vor, die Schwefelsäure in Bleipfannen zu concentriren, die durch umgebendes kaltes Wasser kalt erhalten werden und über welche hinweg Feuerluft strömt und Wasserdämpfe mitfortnimmt; Gossage, die Säure in einer mit Kieselsteinen gefüllten Kammer herunterrieseln und nach entgegengesetzter Richtung einen heissen Luftstrom hindurchgehen zu lassen etc.

6. Fabrikation der Schwefelsäure aus Kiesen.

Unter den verschiedenen Schwefelmetallen, die sich in der Natur finden, ist es hauptsächlich der Schwefelkies, auch Eisenkies oder

Pyrit genannt, der seiner grossen Verbreitung wegen neuerdings in grossen Massen zur Schwefelsäurefabrikation verwendet wird. Auch Kupferkies oder wenigstens kupferkieshaltige Schwefelkiese und Zinkblende werden auf schweflige Säure zur Fabrikation der Schwefelsäure abgeröstet.

Nimmt man für die Kiese einen Durchschnittsgehalt von 47 p.C. Schwefel an, so entsprechen diese 40—42 p.C. bei der Schwefelsäurefabrikation zur Verwerthung kommendem Schwefel. Kosten 100 Kilogramm dieser Kiese 3 bis 4 Frcs., so kosten 100 Kilogramm Schwefel in Form von Kiesen 7½ bis 10 Frcs., entsprechen also gegenüber dem Rohschwefel, 100 Kilogramm zu 15—20 Frcs. gerechnet, einem beträchtlichen Vortheil.

Es kommt jedoch nicht blos auf den Preis, sondern auch auf den Schwefelgehalt der Kiese an. Derselbe ist äusserst variabel je nach dem Vorkommen des Kieses. Chemisch reiner Schwefelkies enthält 53,35 p.C. Schwefel, so aber wie er sich in der Natur in grösseren Massen vorfindet, wird dieser Procentsatz nie erreicht. Ausserdem können die Beimengungen, die die Kiese enthalten und deren Schwefelgehalt vermindern, direct schädlich wirken. Hieher gehören besonders Arsenverbindungen, welche in die Schwefelsäure übergehen, Bleiverbindungen, welche Schwefelsäure zurückhalten u. A.

Einen Einfluss auf die Anwendung der Kiese übt ferner noch die Verwendbarkeit der Röstrückstände. In den meisten Fällen werden diese allerdings nicht weiter verwerthet, doch kommt es häufig vor, dass es sich bei Verwendung kupferhaltiger Kiese lohnt, die Rückstände auf Kupfer zu verarbeiten. Manchen Etablissements werden sogar von Seiten der Kupferhütten die Kiese gegen Rückgabe der Röstproducte umsonst oder zu einem ganz billigen Preise geliefert. Auch auf Eisenvitriol und Nordhäuser Säure werden die Rückstände verarbeitet.

Gegenüber dem Schwefel haben die Kiese jedenfalls auch ganz bestimmte Nachtheile, die mit in Betracht gezogen werden müssen: die Säure ist unreiner, namentlich arsenhaltiger; die Verluste an Kammergasen sind wegen der grösseren Luftmengen, die in Anwendung kommen, bedeutender, namentlich stellt sich der Salpeterverbrauch um circa 30 p.C. höher; der Betrieb ist schwerer zu überwachen und zu reguliren; die Zuleitungsröhren von den Brennern zu den Kammern müssen wegen der grossen Rösthitze bei Kiesen weit länger sein, damit sich die Gase, ehe sie in die Kammern kommen, gehörig abkühlen. Ein sehr in Betracht zu ziehender Nachtheil ist endlich der Umstand, dass die Bleikammern bei Pyritbetrieb durchschnittlich nur wenig über den dritten Theil der Zeit aushalten wie beim Betrieb mit Schwefel.

Die Kiese sind, wie schon oben erwähnt, je nach ihrem Fundorte von verschiedenem Werth. Die Hauptfundorte sind:

Spanien, Provinz Huelva und Sierra von Tharsis. Diese Kiese enthalten 46—50 p.C. Schwefel und 3—5 p.C. Kupfer. Portugal, Provinz Alemtejo. Sie sind von derselben Zusammensetzung wie die von Huelva in Spanien, von welchem Lager sie eine Fortsetzung bilden. Frankreich hat im Rhonedepartement und Departement du Gard sehr bedeutende Pyritlager. Seine Pyrite werden hauptsächlich auf den Fabriken zu Chessy, Saint-Fonds, Saint-Christ, Oseraie, Pontet, auch zu Chauny, Mühlhausen, Mannheim, Thann, Dieuze, Lille, Rouen und Paris verarbeitet. Sie enthalten 45—47 p.C. Schwefel und geben 120—126 p. C. Schwefelsäure von 66° B. Der Kupfergehalt beträgt 3—4 p. C. und wird namentlich zu Chessy auf der Fabrik von Perret in grossem Maassstab ausgebeutet. Der Pyrit von Alais, Departement du Gard, zeigt 1/10000 Goldgehalt. Belgien, Provinzen Namur und Lüttich. Der belgische Pyrit enthält 47—49 p. C. Schwefel, dabei aber meist auch sehr bedeutende Mengen (2—5 p. C.) Arsenverbindungen. Bei Charleroi finden sich Pyrite, die nur Spuren von Arsen enthalten. Aus Belgien werden sehr viel Kiese nach England ausgeführt. Deutschland hat bei Meggen in Westphalen ein bedeutendes Pyritlager, von welchem grosse Massen nach England gehen. Der Schwefelgehalt beträgt 45 bis 46 p. C., der Arsengehalt ist sehr gering. Grossbritannien hat in Irland Lager, deren Kiese nicht über 44 p. C., meist nur einige dreissig p. C. Schwefel enthalten. Der Kupfergehalt schwankt zwischen 1/8 und 1 1/2 p. C. Norwegen hat Pyritlager von grösster Ausdehnung; die Kiese enthalten 44 p. C. Schwefel und werden hauptsächlich nach England ausgeführt. Italien hat bei Brona ebenfalls bedeutende Kieslager. St. Domingo liefert einen 3 1/2—4 p. C. Kupfer-haltigen Kies nach England.

Um die Kiese auf ihren Schwefelgehalt zu prüfen, schmilzt man nach Pelouze eine Probe derselben mit chlorsaurem Kali, Chlornatrium und einer genau abgewogenen Menge von calcinirter Soda und filtrirt nach der Schmelzung, wobei ein Theil der Soda in schwefelsaures Natron übergeht, mit Normalschwefelsäure zurück. Lunge oxydirt mit concentrirter Salpetersäure, de Ricqlès mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Nach Anthon bestimmt man den Gehalt an reinem Pyrit durch das specifische Gewicht.

Bevor die Kiese geröstet werden, müssen sie in möglichst gleichmässige Stücke von 3—4 Centimeter Grösse zerschlagen werden, die Luft kann dann eine 75—80 Centimeter dicke Schicht hinreichend leicht durchdringen.

In gut eingerichteten Röstöfen hat man blos nöthig mit Kohlen oder Holz anzuheizen, während die zur Fortsetzung der Röstung nöthige Hitze durch die Verbrennung der Kiese selbst geliefert wird. Die Construction der Röstöfen ist je nach ihrem Alter, der Art des Erzes, dem Grad der Hitze, die in Anwendung kommen soll, eine sehr verschiedenartige. Kiese, die nachträglich noch auf Kupfer verarbeitet werden sollen, röstet man weniger energisch als die kupferfreien oder kupferarmen Kiese.

Schachtöfen oder Kilns. Fig. 76 und 77 ist ein sehr einfacher Kiesofen abgebildet. Derselbe besteht aus dem Feuerraum A mit starkem horizontalem Rost, umgeben von einem dicken Mauerwerk aus feuerfesten Steinen. Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so wird er mit einem beliebigen Brennmaterial soweit angeheizt, dass die Innenwandungen lebhaft roth glühen, dann werden durch die Oeffnung e die zerkleinerten Kiese zuerst in kleinen Partien aufgegeben und in dem Maasse als die Pyrite auf der Oberfläche zu rösten anfangen, werden immer wieder neue Partien nachgegeben, bis die Kiesschicht die Höhe von circa 80 Centimeter hat. Die Luft tritt durch die Oeffnung A Fig. 77 ein und kann deren Zutritt mittelst des Schiebers B regulirt werden. Durch Schüren mit einem Schüreisen zwischen den Roststangen bewirkt man das Herabfallen der gerösteten Kiese und erleichtert den Luftzutritt. Beim jedesmaligen Nachfüllen von Kies verschliesst man die untere Oeffnung mit dem Schieber B, damit der Zug momentan durch e eintritt und man nicht von den Dämpfen zu leiden hat. Die Verbrennungsgase entweichen durch ein im oberen Theil des Ofens eingesetztes Rohr d.

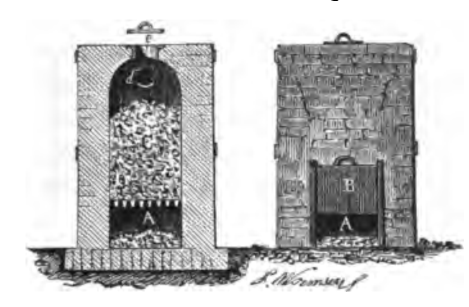


Fig. 76. Fig. 77.

Derartige Kiesöfen sind eine Anzahl A B C D E F, Fig. 78 um einen gemeinsamen

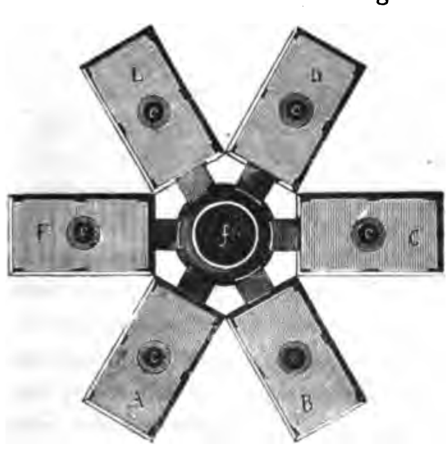


Fig. 78.

Schornstein f aufgestellt, durch welchen die Verbrennungsgase in die Bleikammern geleitet werden. Der Schornstein f muss ausserdem mit der Luft in Communication gesetzt werden können, damit man beim Einleiten des Betriebes die Verbrennungsgase der zum Anheizen gebrauchten Brennmaterialien in die Luft entweichen lassen kann.

Aehnlicher Art ist die durch Fig. 79, 80 und 81 versinnlichte Einrichtung, die zu Chessy eingeführt ist. A A ... sind die Kiesöfen, deren 16 um einen Schornstein H herumliegen. Dieser Schornstein be-

Fig 79.

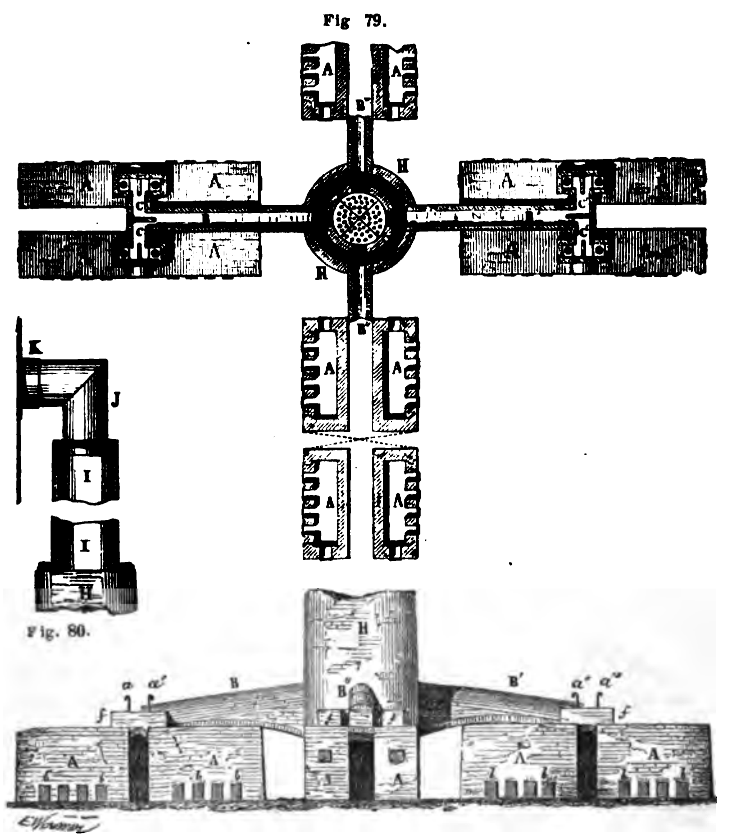


Fig. 80.

Fig. 81.

steht in seinem unteren Theile aus Mauerwerk von feuerfesten Steinen, weiter oben aus einem Gusseisenrohr I I und in seinem obersten Theil aus einem Rohr J aus Eisenblech, welches in den Ansatz K der Bleikammer hineinpasst. Jeder Ofen hat einen Feuerraum von 1,5 Meter Länge, 80 Centimeter Breite und 1 Meter Höhe; unten befinden sich seitlich 4 Oeffnungen b b, jede 20 Centimeter breit und 30 Centimeter hoch und

durch Thüren aus Eisenblech oder Gusseisen verschliessbar. In jeder dieser Thüren befinden sich 5 runde Löcher von 1 Centimeter Weite, durch welche die Luft eintritt. Eine höher gelegene seitliche Oeffnung dient zum Einbringen des Kieses. Je vier solcher Oefen liegen beisammen und communiciren mit einander durch horizontale Feuerkanäle C C. Aus diesen gelangen die Verbrennungsgase durch den ansteigenden Kanal B in den Hauptschornstein H. Durch die Register a a′ a″ a‴ kann der Zug jedes einzelnen Ofens nach Belieben regulirt werden. Ueber der Einmündung der Seitenkanäle befindet sich in dem grossen Schornstein eine 12 Centimeter starke, durchlöcherte Thonplatte, welche mit Kohks- oder Ziegelstücken bedeckt ist. Die letzteren dienen dazu, den mitgerissenen Flugstaub zurückzuhalten. Sollen diese Kiesöfen in Betrieb gesetzt werden, so nimmt man das Knierohr J, welches den Schornstein mit der Bleikammer verbindet, weg, bringt in jeden Ofen eine circa 60 Centimeter hohe Schicht bereits gerösteter Kiese, so dass sich dieselbe gegen die Oeffnungen zum Abziehen absenkt. Man giebt alsdann trocknes Brennmaterial ein, erhitzt den Ofen zu heller Kirschrothgluth, nimmt die Asche und die noch glühenden Kohlen heraus und beschickt mit 50 Kilogramm Kies. Sind die Oefen auf diese Weise in Gang gesetzt, so setzt man das Knierohr J wieder auf, lutirt es luftdicht und giebt von 3 zu 3 Stunden neue Chargen von 50 Kilogramm nach, so dass in einem Ofen in 24 Stunden 400 Kilogramm geröstet werden. Das Röstproduct wird von 12 zu 12 Stunden ein- oder zweimal durch die Oeffnungen b b abgezogen. Wenn die Temperatur in einem der Oefen zu hoch steigen sollte, so zieht man schon nach 8 Stunden die Röstproducte ab und erniedrigt, um das Zusammenbacken der Kiese zu verhindern, durch Oeffnen einer der Thüren b b die Temperatur auf Dunkelrothgluth.

Das Anheizen der 16 Oefen verlangt etwa 12 Stère Holz, später brennt der Kies ohne Brennmaterial. Bei dieser Art des Röstens kann man mittelst der 16 Oefen in 24 Stunden 6400 Kilogramm Kiese rösten, welche 7680 Kilogramm Schwefelsäure entsprechen, wenn man 40 p. C. verwerthbaren Schwefel im Kies annimmt.

Der Freiberger Kiesbrenner hat hochofenähnliche Gestalt, die Sohle ist sattelförmig gewölbt und neigt sich gegen die Abziehöffnungen zu.

Herdöfen. In einigen Fabriken, in welchen man über leicht verbrennliche Kiese verfügt, hat man Kiesöfen von der Fig. 82 versinnlichten Einrichtung. Die Kiese werden, nachdem der Ofen durch Brennmaterial zur Rothgluht erhitzt ist, auf den Rost B in einer so dicken Schicht gegeben, dass sich die Verbrennung ohne Abnahme von selbst

fortsetzt. Das Röstproduct fällt zwischen den Roststangen hindurch in den Aschenfall A. Die gasförmigen Producte: schweflige Säure, Luft etc.

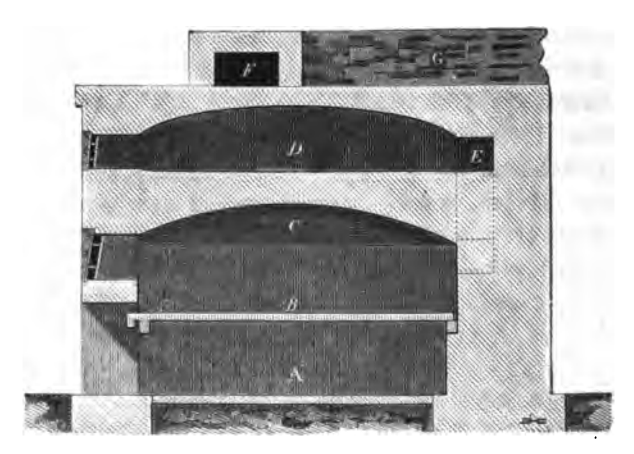


Fig. 82.

ziehen über eine gemauerte Zunge hinweg in den Raum C, in welchem die mit Salpeter und Schwefelsäure beschickten Töpfe (oder statt deren eine grosse Pfanne) aus Gusseisen stehen und welche durch jene Gase erhitzt werden. Die dadurch entwickelten Salpetergase entweichen mit den übrigen durch einen gemauerten Kanal, der durch punktirte Linien angedeutet ist, und gelangen bei E in einen Reverberirofen D, in welchem man Erzklein abrösten kann. Von da gehen sie durch den horizontalen Kanal in den Hauptschornstein und in die Bleikammern.

In neuerer Zeit sind an den Kiesöfen vielfach Verbesserungen angebracht, welche eine vollkommenere Röstung der Kiese und vollständigere Ausnutzung der in den Oefen erzeugten Wärme bezwecken. Fig. 83, 84 und 85 ist ein Röstofen abgebildet, welcher zu gleicher Zeit zum Abdampfen der Kammersäure auf 60° B. benützt wird. A A zwei zusammengruppirte Röstofen, für welche besonders die Einrichtung des Rostes characteristisch ist. Derselbe ist gebildet aus vierseitigen prismatischen Eisenstäben, deren Seiten je 4 Centimeter breit sind. Sie sind an ihrem Ende rundgeschmiedet und liegen in eisernen, ringförmigen Fassungen, in welchen sie mittelst eines Schlüssels gedreht werden können. Stehen die Stäbe so, dass je zwei Seiten vertical, zwei horizontal stehen und die entsprechenden Seiten der Stäbe einander parallel laufen, so beträgt die Entfernung von je zwei Stäben 3 Centimeter und man kann mittelst eines Schüreisens die geröstete Masse in den Aschenfall schaffen; dreht man aber sämmtliche Stäbe um 45°, so verringert sich die Entfernung auf 1,3 Centimeter. Dadurch kann man den Luftzutritt vermindern. Der

Rost eines jeden der beiden Oefen ist 1,90 Meter lang, 1,15 Meter breit. Die ganze Charge eines Ofens beträgt 400 Kilogramm Kies, welche

Fig. 83. Fig. 84.

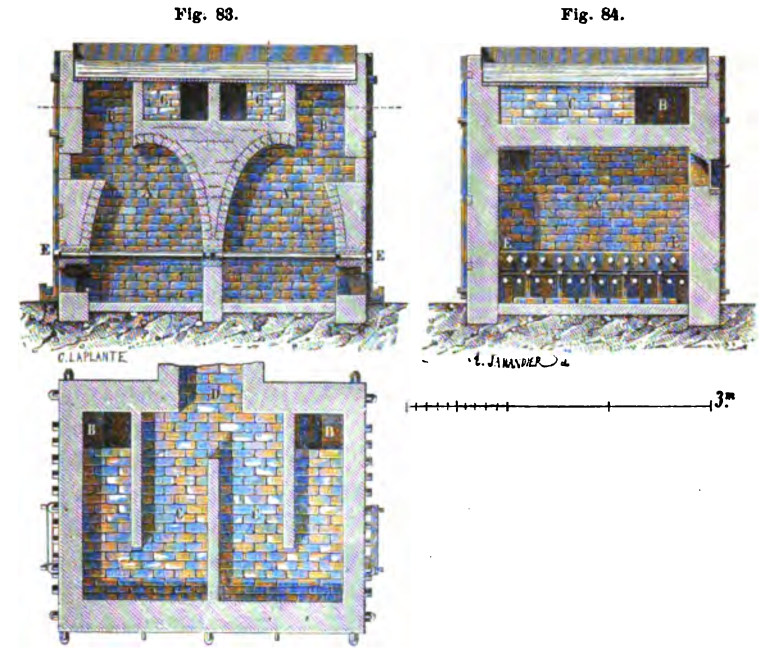


Fig. 85.

in 8 Malen à 50 Kilogramm von 3 zu 3 Stunden zugegeben werden. Das Einbringen geschieht durch die Thüre, die an jedem Ofen etwas unter der höchsten Stelle des Gewölbs zu sehen ist; das Ausziehen durch die Thüren des Aschenfalls. In den letzteren sind runde, 3 Centimeter weite Löcher, durch welche die Luft unter den Rost tritt und mittelst welcher der Zug regulirt werden kann. Die ganze Beschickung bleibt in 80—90 Centimeter Höhe während 48 Stunden in dem Ofen. Die Verbrennungsgase steigen in den Kanälen B in die Höhe, circuliren unter der auf einer Eisenplatte ruhenden Bleipfanne und entweichen durch die beiden Kanäle C C in den horizontal laufenden Kanal D.

Die Figuren 86 und 87 zeigen ein ganzes System solcher Kiesbrenner sammt ihrer Fortsetzung bis zu den Bleikammern: A A A die verkoppelten Kiesöfen, A' A' die horizontal laufenden Feuerluftkanäle, gehalten durch Eisenplatten und Reifen, B B' gemauerter Thurm, in welchem sich die Gase vereinigen und einen grossen Theil des Flugstaubes absetzen, C gusseisernes Knierohr, das in einem Bleiansatz sitzt und die Gase in eine kleine Vorkammer D aus Blei führt. Diese kleine

Bleikammer ist dazu bestimmt, die arsenikalischen Dämpfe zu verdichten, um eine reinere Kammersäure zu erzielen. Es setzt sich hier hauptsächlich der sogenannte Selenschlamm ab, der reich an Selen, auch Thallium-haltig sein kann. Aus dieser ersten kleinen Kammer gelangen die Gase in eine zweite Vorkammer (Fig. 87), in welcher Salpetersäure über ein System von Cascaden herabfliesst und den Bleikammerprozess einleitet.

Fig. 86.

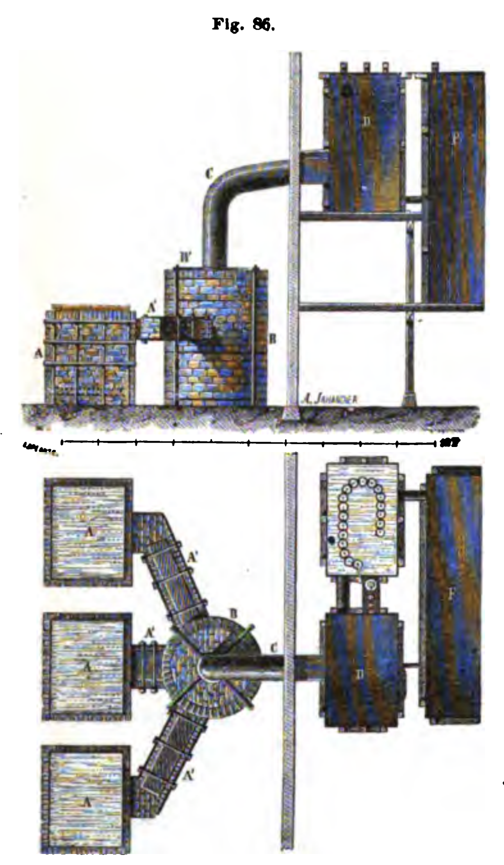


Fig. 87.

Zur Röstung von Erzklein, das bei Zerkleinerung des Kieses abfällt, sind schon sehr viele Vorschläge gemacht worden.

An manchen Orten formt man das Erzklein mit Lehm in Kugeln, Brode oder Steine, trocknet diese und verbrennt sie in gewöhnlichen Rostbrennern. Doch indem die geformten Stücke in der Hitze zerplatzen, verstopfen sie den Rost und verhindern den Luftzutritt.

Bei dem Ofen von Spence wird das Erz über eine geneigte 25—30 Meter lange Herdsohle, die aus Thonplatten zusammengesetzt ist, hinweggeschoben. Die Thonplatten sind von unten durch drei Feuerungen erhitzt und die Röstung wird mit Hülfe eines Luftstromes, der über das Erzklein hinwegzieht, bewirkt. Dieser Ofen verlangt zu viel Luft und zu viel Brennmaterial.

Fig. 88 und 89 ist der Röstofen für Erzklein von Olivier und Perret abgebildet. Das Erzklein wird auf den 6 Etagen c c′ c″ c‴ c^4 c^5 durch die Arbeitsöffnungen g g, die während des Betriebs geschlossen sind, ausgebreitet und erhitzt durch einen über dasselbe hinwegziehenden Strom eines Gemisches von Luft und schwefliger Säure, welches von dem im unteren Theil des Ofens A angebrachten Röstherd B mit

drehbaren, vierseitigen Roststäben kommt, auf welchem Kiesstücke ausgebreitet sind. Die Gase entweichen durch die oberste Abtheilung D

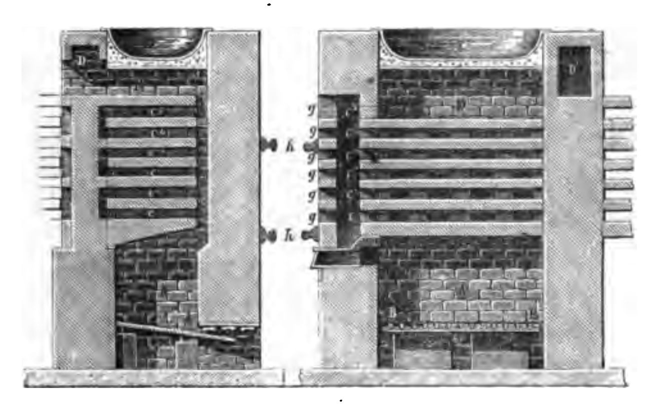


Fig. 88. Fig. 89.

und den Fuchs D′ in den Schornstein, durch welchen sie in die Bleikammern geführt werden. In der Höhe der dritten Abtheilung lässt man, wenn der röstende Kies die Temperatur zu sehr erhöht und den Sauerstoff vollständig absorbirt hat, Luft von der Seite des Ofens zuströmen. In dem Maasse, als die Röstung sich vollendet, wird das feste Röstproduct mittelst einer Krücke von den Arbeitsöffnungen g g aus in einen gemeinsamen verticalen Kanal geschoben, durch welchen dasselbe in eine Vertiefung unter dem Ofen hinabfällt. Aus dieser Vertiefung wird es durch eine seitliche Oeffnung herausgezogen.

Dieses neue Röstsystem ist in Chessy, St. Bel und andern Etablissements eingeführt.

Gerstenhöfer's Ofen, der in neuerer Zeit an sehr vielen Orten eingeführt wurde, dient ebenfalls zum Rösten von Schliege und erfüllt seinen Zweck besser als jeder andere Röstofen dieser Art. Fig. 90 ist derselbe im Querdurchschnitt nach der Linie X Z (Fig. 91) und Fig. 91 im Durchschnitt nach der Linie V Y (Fig. 90) abgebildet. A A Röstraum, $4^1/_2{}'$ breit, $2^1/_3{}'$ tief und 12′ hoch. Das durch eine eigene Chargirvorrichtung eingebrachte Erzklein fällt durch die Schlitze d auf die 3 quer durch den Ofen gelegten thönernen Stangen m, die Erzvertheiler, von diesen auf die erste Reihe der Erzträger n, dann weiter auf die folgende Reihe u. s. f. bis es die 15 Reihen der thönernen Erzträger passirt hat und endlich von der untersten in eine Vertiefung fällt, aus welcher es durch die seitliche Oeffnung K herausgezogen wird. Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so legt man durch die Oeffnung i eine Anzahl von Röststäben r ein und verbrennt auf dem dadurch gebildeten

Rost, indem man i verschliesst, Holz oder ein anderes Brennmaterial, welches durch die Oeffnung h eingegeben wird. Dadurch kommt der Röstofen in's Glühen, das Erz fängt an zu rösten und röstet, wenn

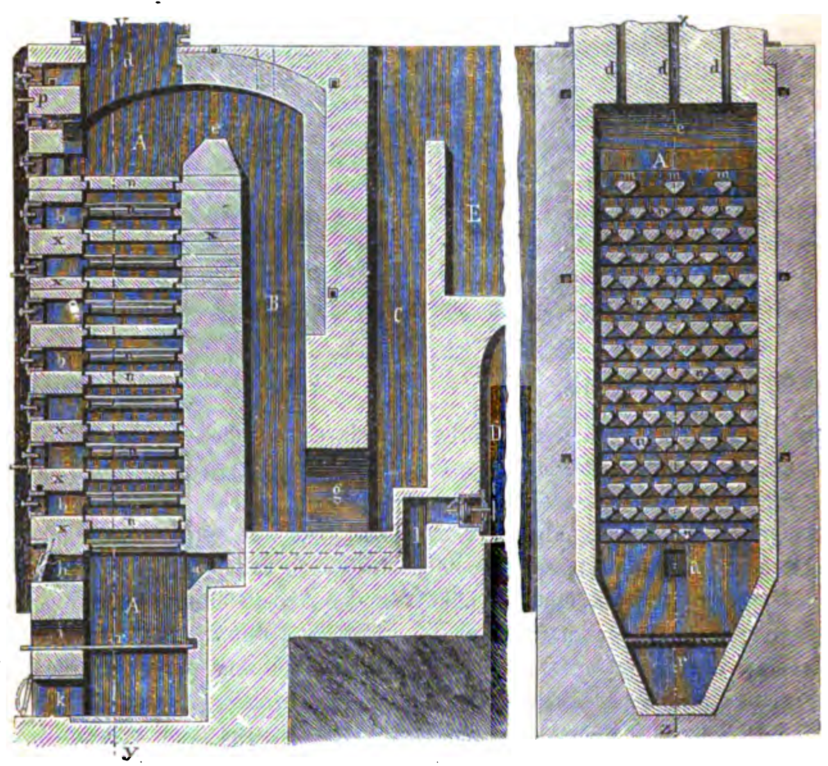


Fig. 90. Fig. 91.

Alles im Gang ist, weiter, ohne dass von unten weiter erhitzt werden muss.

Alsbald werden die Roststäbe r wieder herausgezogen und die zum Rösten nöthige Luft durch Canal l a zugeleitet. Dieser Luftzug wird durch das in dem Gewölbe D sich befindende Register t regulirt. Zur Beobachtung des Röstprozesses im Ofen befindet sich in der Verlängerung der oberen Fläche eines jeden Erzträgers ein Canal b, der nach aussen führt und durch eine Eisenbüchse c verschlossen ist. In der Mitte einer jeden dieser Eisenbüchsen befindet sich ein Beobachtungsloch, welches mittelst thönernen Stöpsels verschlossen werden kann. Die Gase gelangen aus dem Ofenraum A durch Fuchs e in den senkrechten Canal B, von da durch g in die Kammern C und E, in welchen sich der Flugstaub absetzt, und zuletzt in die Bleikammern.

Die weitere Ueberführung der schwefligen Säure aus Kiesen in

Schwefelsäure geschieht in derselben Weise, wie schon bei der Fabrikation der Schwefelsäure aus Schwefel beschrieben. Gewöhnlich ist die Säure sehr stark durch Arsenik verunreinigt, von welchem sie nach einer der S. 267 beschriebenen Methoden befreit werden kann. Zur Darstellung arsenfreier Säure bedient man sich jedoch gewöhnlich des Schwefels, verarbeitet also die Kiese nur auf die Säure, bei deren Verwendung ein Arsengehalt nichts schadet, wie z. B. bei der Bereitung des Superphosphat's, des Natronsulphat's, bei der Sodafabrikation etc.

Die Fabrikationskosten für Schwefelsäure aus Schwefel und Kiesen berechnen sich nach dem Bericht von LACROIX * über die Pariser Weltausstellung 1867 in folgender Weise:

a. Aus Kiesen:

England.

1000 Kilogr. Schwefelkies mit 45 p. C. Schwefel, die Tonne zu 42 Frcs.	42,00	Frcs.
58 Kilogr. Natronsalpeter, 100 Kilogr. zu 35 Frcs.	20,30	„
150 Kilogr. Steinkohle, Tonne à 10 Frcs.	1,50	„
Arbeitslohn	5,00	„
Generalkosten, Reparaturen	5,00	„
	73,80	Frcs.
Die Ausbeute beträgt 1560 Kilogr. Schwefelsäure von 53° B.		
100 Kilogramm kosten demnach	4,73	„

Belgien.

1000 Kilogr. Schwefelkies mit 35 p. C. Schwefel, die Tonne zu 35 Frcs.	35,00	Frcs.
42 Kilogr. Natronsalpeter, 100 Kilogr. zu 38 Frcs.	15,96	„
150 Kilogr. Steinkohle, die Tonne zu 12 Frcs.	1,80	„
Arbeitslohn	3,00	„
Generalkosten, Reparaturen	3,00	„
	58,76	Frcs.
Ausbeute: 1365 Kilogr. Säure von 53° B.		
100 Kilogr. kosten demnach	4,30	„

* MUSPRATT, techn. Chemie. II. Aufl. IV. 1495.

b. Aus Schwefel:

Frankreich (Marseille).

1000 Kilogr. Schwefel	170,00	Frcs.
70 Kilogr. Natronsalpeter, 100 Kilogr. zu 40 Frcs. .	30,00	„
100 Kilogr. Steinkohle, Tonne zu 25 Frcs.	2,50	„
Arbeitslöhne	4,00	„
Generalkosten, Reparaturen	6,50	„
	213,00	Frcs.
Ausbeute: 4000 Kilogr. Säure von 53° B.		
100 Kilogramm kosten demnach	5,32	„

Es folgt hieraus, dass in Belgien am billigsten gearbeitet wird, dass jedoch der Preis der Säure aus Schwefel nicht sehr hoch über dem aus Kiesen in England steht, wobei man immer in Betracht ziehen muss, dass die Säure aus Schwefel auch reiner, namentlich arsenfreier ist, als die aus Kiesen.

7. Nordhäuser Vitriolöl.

Das Nordhäuser Vitriolöl oder die rauchende Schwefelsäure ist zu betrachten als ein Gemisch variabler Mengen von wasserfreier Schwefelsäure und dem Monohydrat derselben. Sie ist in ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften schon länger gekannt als die gewöhnliche Schwefelsäure. Zu ihrer Darstellung benützt man hauptsächlich den sogenannten Vitriolstein, d. i. calcinirtes basisch schwefelsaures Eisenoxyd und neuerdings auch saures schwefelsaures Natron.

Fabrikation aus calcinirtem Vitriolstein. In Böhmen verfährt man dabei auf folgende Weise: die durch Schlemmen von beigemengtem Thon befreiten Kiese werden nach dem S. 132 beschriebenen Verfahren in thönernen Retorten bei Luftabschluss geglüht und der dabei abdestillirende Schwefel (14—15 p. C.) aufgesammelt. Der Rückstand, welcher in den Retorten bleibt, ist Einfach-Schwefeleisen, welches man an der Luft verwittern und sich oxydiren lässt, ein Prozess, der mehrere Jahre dauert. Das Röstproduct wird mit Wasser ausgelaugt, die Lauge auf der aus dem Retortenofen abziehenden Feuerluft eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Die erste Krystallisation ist ziemlich reiner Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul), der als solcher verkauft wird. Die Mutterlauge enthält basisches und neutrales schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul und etwas schwefelsaure Thonerde. Diese Lauge wird zur Trockne gebracht und der Rückstand zur Ueberführung des schwefelsauren Eisenoxyduls in basisch schwefelsaures Eisenoxyd calcinirt. Diese Ueberführung gelingt jedoch nie vollständig, immer hat man in dem calcinirten Vitriolstein noch

geringe Mengen von schwefelsaurem Eisenoxydul und mit diesem immer auch etwas Wasser. Doch auch das schwefelsaure Eisenoxydul zerfällt beim nachfolgenden Glühen der ganzen Masse unter theilweiser Bildung von wasserfreier Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$2FeO, SO^3 = Fe^2\ O^3 + SO^3 + SO^2$$

oder:

$$2\left(\left.\begin{matrix}SO^2\\ Fe\end{matrix}\right\}O^2\right) = Fe^2\ O^3 + SO^3 + SO^2$$

Das basische und neutrale schwefelsaure Eisenoxyd spaltet sich beim Glühen einfach in Eisenoxyd und wasserfreie Schwefelsäure. Die geringe Menge des Wassers, welche jede Nordhäuser Säure enthält, rührt von dem Wasser her, welches mit dem schwefelsauren Eisenoxydul in dem calcinirten Vitriolstein zurückbleibt und welches beim nachfolgenden stärkeren Erhitzen entweicht.

Die Destillation des Vitriolsteins auf rauchende Schwefelsäure wird in dem Fig. 92 dargestellten Ofen ausgeführt. Es ist eine Art Galeerenofen, auf dessen beiden Seiten je zwei Reihen Retorten B zu je 34 Stück

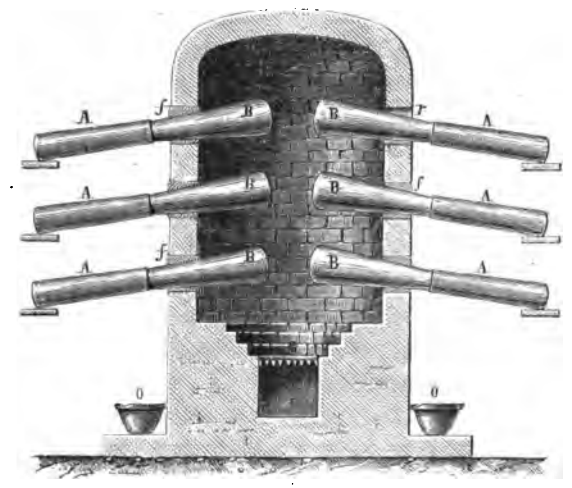


Fig. 92.

übereinander liegen. Ueber diesen beiden Reihen liegt meist noch eine dritte Reihe zu 32 Stück Retorten. Alle liegen über einer Feuerung, sind aus feuerfestem Thon gefertigt, haben eine Weite von circa 20 Centimeter, eine Länge von 80 Centimeter. Jede Retorte hat eine Vorlage A von derselben Grösse und ähnlicher Form. Die 200 Retorten nehmen 250 Kilogramm Vitriolstein auf und werden mittelst 2000 Kilogramm Braunkohle so erhitzt, dass man 100 Kilogramm Säure und 125 Kilogramm Rückstand (Colcothar) erhält. Zu Anfang ent-

weicht etwas Wasser, dann schweflige Säure und Sauerstoff, zuletzt destillirt Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefelsäurehydrat über, welche sich in der Vorlage verdichten und mischen. Der Preis der Säure geht aus folgender Berechnung hervor, wobei für die Charge die Zeit von 48 Stunden zu Grunde gelegt ist:

250 Kilogramm Vitriolstein	14 Frcs.	
2000 „ Brennmaterial (Braunkohle) . .	3 „	
Arbeitslohn	8 „	
4 zerbrochene Retorten und ebensoviele Vorlagen .	2 „	
Zinsen	1 „	80 Ctms.
	28 Frcs.	80 Ctms.
Werth des Rückstandes	2 „	— „
Selbstkostenpreis für 100 Kilogramm	26 Frcs.	80 Ctms.

Da bei vorstehendem Verfahren ein grosser Theil der Schwefelsäure in Form von schwefliger Säure und Sauerstoffgas entweicht und verloren geht, stellt man neuerdings die Nordhäuser Säure auch aus schwefelsaurem Eisenoxyd her, das man durch Behandeln von Colcothar mit englischer Schwefelsäure und Entwässern dieses Productes erhält. Da hiebei ziemlich reine wasserfreie Schwefelsäure übergeht, schlägt man in der Vorlage englische Schwefelsäure vor, mit welcher sich das Anhydrid dann vermischt. Der Rückstand kann immer wieder auf schwefelsaures Eisenoxyd verarbeitet werden.

Rauchende Schwefelsäure aus doppelt schwefelsaurem Natron. Diese Methode der Darstellung, die neuerdings hauptsächlich in Frankreich üblich ist, ist der eben beschriebenen ganz analog. Man bedient sich dabei ähnlicher Retorten, in welchen man das doppelt schwefelsaure Salz zur Entwässerung so lange erhitzt, bis die Schwefelsäure anfängt überzudestilliren, worauf man dann die gläsernen Vorlagen damit in Verbindung setzt.

Nach Payen käme diese rauchende Schwefelsäure um die Hälfte billiger, als die böhmische, wenn der Verbrauch so stark wäre, dass es sich lohnte, dieselbe in grösserem Maassstab darzustellen. Auch durch Glühen von entwässertem Glaubersalz mit Borsäure und Verdichten der Dämpfe der entstandenen wasserfreien Säure in einer Vorlage, in der sich englische Schwefelsäure befindet, wird rauchende Schwefelsäure dargestellt. Der Rückstand wird auf Borax verarbeitet.

8. Anwendung der Schwefelsäure.

Man bedient sich der Schwefelsäure zur Darstellung der meisten anderen Säuren, so der schwefligen Säure, Salzsäure, Salpetersäure, der Phosphorsäure, Borsäure, Flusssäure, Weinsäure, Essigsäure, Citronen-

säure, Stearinsäure und anderer fetten Säuren. Indirect dient sie ferner mittelst einer der eben angeführten Säuren zur Darstellung des Chlors, der Kohlensäure und der kohlensauren Wässer, der Stearinkerzen, der Seifen und des Phosphors.

Ferner bedient man sich derselben bei Darstellung der meisten Sulfate: schwefelsaures Natron (Glaubersalz), schwefelsaures Kali, die schwefelsauren Salze des Ammoniaks, der Thonerde, des Eisenoxyds und Eisenoxyduls, des Zinkoxyds, Kupferoxyds, der Magnesia (Bittersalz), des Quecksilberoxyds, welches letztere wiederum zur Darstellung des Quecksilberchlorids (Sublimat) und des Quecksilberchlorürs (Kalomel) dient, auch der Alaun wird indirect mit Hülfe der Schwefelsäure bereitet.

Man gebraucht die Schwefelsäure in verdünntem Zustand zum Lösen von Zink und Eisen und benützt den dabei sich entwickelnden Wasserstoff zur Füllung von Luftballons, als Feuerzeug (Döbereiner), zum Knallgasgebläse, zur Herstellung des sogenannten Hydrooxygenlichtes, was man zum Beleuchten der Spiegel an Mikroscopen verwendet, bei der Nachweisung des Arseniks zur Darstellung des Arsenwasserstoffs im Marsh'schen Apparat, zur Erzeugung eines electrischen Stromes (zwischen Zink und Kupfer u. a. Stoffen), den man wiederum bei galvanischen Versilberungen und Vergoldungen, in der Telegraphie etc. in Anwendung bringt.

Sie dient ferner bei einer grossen Zahl chemischer Analysen als Reagens, bei der Alkalimetrie und Acidimetrie, bei der Bestimmung des Baryt's, Blei's etc., zum Beizen des Eisens bei der Fabrikation von Weissblech und verzinktem Blech, zum Beizen des Kupfers, zum Beizen der Silberplatten in den Münzen vor der Prägung, zum Affiniren des Goldes und Silbers, zur Abscheidung des Goldes aus Kupfer etc., ferner zum Auflösen des Indigo's, zur Darstellung des Aethers, der Fabrikation von Krappfarbstoffen, der Reinigung verschiedener Oele, der theilweisen Dunkelfärbung eingelegter Holzarbeit, der Herstellung englischer Wichse, zur Fabrikation des Stärkezuckers und Stärkesyrups und der Darstellung der Glycose, der Schiessbaumwolle, des Collodiums, des Nitrobenzols, Nitroglycerins, der Pikrinsäure und ihrer Salze, des Pergamentpapiers, des Holzpapiers, zum Aufquellen der Häute bei Zubereitung in den Gerbereien. Sie coagulirt das 20- bis 30fache ihres Gewichtes Blut und conservirt dasselbe, ebenso den Harn, wenigstens verhindert sie die unangenehme alkalische Gährung und wird desshalb auch zur Desinfection verwendet. Man verwendet sie ferner zum Ausfällen des Kalks aus der Melasse, zum Ausziehen fetter Substanzen aus Zeugen, bei der Abscheidung der reinen Kohlenwasserstoffe und anderer Bestandtheile aus ver-

schiedenen Theeren; auch kann man den durch Schimmel bedingten, unangenehmen Geruch aus Fässern entfernen, wenn man sie einige Zeit mit Schwefelsäure behandelt, welche man nachher mit Wasser wieder vollständig ausspült.

Sehr bedeutend ist neuerdings der Verbrauch an Schwefelsäure zur Fabrikation des Superphosphats, wobei der unlösliche phosphorsaure Kalk verschiedener Stoffe durch Behandlung mit Schwefelsäure löslich gemacht wird. Die Etablissements in Barking, Plaistow, Deptford und Birmingham haben 1864 zur Fabrikation von 48,320000 Kilogramm Superphosphat allein 24,160000 Kilogramm Schwefelsäure von 50—54° B. consumirt.

Die Schwefelsäure wird endlich in chemischen Laboratorien in Folge ihrer wasseranziehenden Eigenschaft sehr vielfach benützt zum Austrocknen von Räumen, in welchen hygroscopische Substanzen aufbewahrt oder Stoffe von Wasser befreit werden sollen.

Scheidung des Goldes und Silbers.

1. Durch Affiniren. 2. Durch Quartation.

1. Das Affiniren.

Die Scheidung des Goldes vom Silber durch Affiniren ist einer derjenigen Industriezweige, welcher seiner Zeit sehr viel zur Entstehung von Etablissements, welche Schwefelsäure in grösserem Maassstabe zu bereiten suchten, beigetragen hat. Diese Scheidung wurde im Jahr 1802 von d'Arcet eingeführt und hat eine rasche Verbreitung gefunden. Die Methode ist jetzt so vervollkommnet, dass man $^1/_2$ Tausendstel Gold aus Silber dadurch noch gewinnen kann.

Scheidung des Kupfers vom Silber. Man schmilzt die Barren der Silber-Kupferlegirung in grossen Tiegeln, die man in gutziehenden Windöfen mittelst Kohks heftig glüht. Durch die abziehende Feuerluft werden in einer eigenen Vorrichtung die Barren erhitzt, welche später geschmolzen werden sollen. Auf das geschmolzene Metall wirft man etwa 2—3 p. C. Natronsalpeter, welcher eine Oxydation der allenfalls in der Legirung enthaltenen unedlen Metalle bewirkt. Diese Oxydationsproducte schwimmen mit dem geschmolzenen Salpeter in Form einer dünnen Schlackenschicht auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalls und werden mit einem siebartigen Schöpfer aus Gusseisen abgehoben.

Sobald dieses Abschäumen beendigt und das Metall vollständig geschmolzen ist, wird es granulirt. Diese Granulirung wird in der Weise bewirkt, dass man das geschmolzene Metall in einem möglichst dünnen Strahl von einer gewissen Höhe herab in einen 80 Centimeter weiten und 1 Meter tiefen Eisenblechkasten, der mit kaltem Wasser gefüllt ist, herabfallen lässt. 100 Kilogramm dieses granulirten Metalls werden dann in dem halbkugelförmigen Kessel Fig. 93, der 1 Meter Durchmesser und 3 Centimeter Wandstärke hat, mit Schwefelsäure von 64° B. behandelt. Auf diesem Kessel sitzt der luftdicht schliessende Helm C, der mit einer Thüre p versehen ist. Der Helm endigt in einem Ansatzrohr, das mit dem knieförmigen Bleirohr T in Verbindung steht.

Das letztere geht durch ein Bassin R, in welches durch das Trichterrohr kaltes Wasser zufliesst, während das warme durch ein oben angebrachtes Rohr abfliesst; die schweflige Säure, welche aus dem Kessel ent-

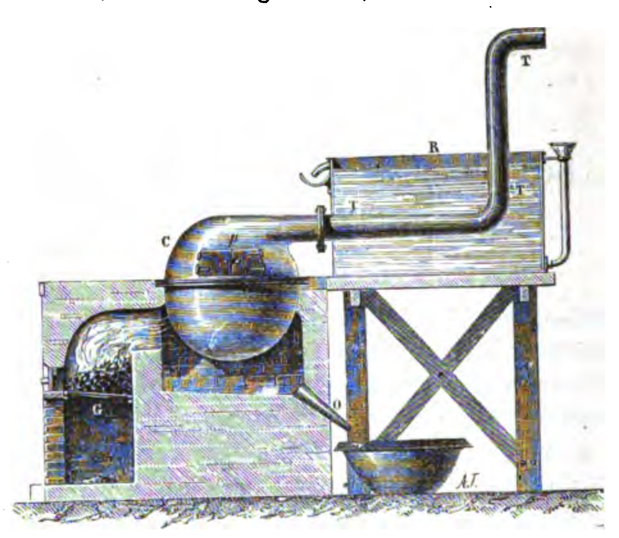


Fig. 93.

weicht, wird beim Durchgang durch das Rohr T abgekühlt und in die Kammern geleitet.

Der Kessel ist so in den Ofen eingemauert, dass falls er im Gebrauch undicht wird, die ausfliessende Flüssigkeit sich in einer Vertiefung unter dem Kessel ansammelt und über den geneigten, wasserdichten Boden durch das Rohr o in ein untergesetztes Gefäss fliesst. Die Feuerung G befindet sich desshalb auch seitlich und ist durch eine gemauerte Zunge von der Vertiefung unter dem Kessel getrennt.

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die granulirte Legirung werden die Metalle zu schwefelsaurem Kupferoxyd resp. schwefelsaurem Silberoxyd und schwefligsaures Gas entweicht. Von Zeit zu Zeit fügt man neue Quantitäten Schwefelsäure zu, bis sämmtliches Metall aufgelöst ist. Die ganze Operation ist gewöhnlich nach 3 Stunden beendigt.

Wenn die Legirung 90—95 p. C. Silber enthielt, so löst sie sich vollkommen klar auf und wird dann mittelst eines Platinhebers abgezogen; enthält sie aber weniger als 90 p. C. Silber, so bleibt die Lösung trübe und man giebt sie dann in einen Bleibehälter, an dessen Seite sich 5 Centimeter über dem Boden ein Hahn befindet. Hier fügt man ein nahezu gleiches Volumen einer 34—36grädigen Lösung von schwefelsaurem Kupfer zu, die bei einer vorhergehenden Scheidung erhalten

wurde und lässt durch eine Brause aus Blei Wasserdampf eintreten. In der dadurch erwärmten Flüssigkeit lösen sich die noch ungelösten Salze auf; nur ein geringer Rückstand bleibt ungelöst, den man sich absetzen lässt, während man die Flüssigkeit durch Bedecken des Bleibehälters möglichst auf gleicher Temperatur erhält. Nach zwei Stunden hat sich die Flüssigkeit klar abgesetzt und wird mittelst des Hahns, der 5 Centimeter über dem Boden angebracht ist, decantirt und in ein anderes Bleigefäss von 3—4 Millimeter Wandstärke gegeben.

In diesen Gefässen wird das Silber durch Hineinbringen eines Ueberschusses von Kupferblechabfällen metallisch ausgefällt, indem es in der schwefelsauren Verbindung durch das Kupfer deplacirt wird, so dass sich schwefelsaures Kupferoxyd bildet. Um die Reaction zu beschleunigen, bewegt und reibt man die Kupferbleche gegenseitig öfters, so dass die Oberflächen derselben von dem niedergeschlagenen Silber möglichst befreit werden. Die Einwirkung ist beendigt, sobald die dunkelblaue Lösung mit Kochsalzlösung keine Trübung (Chlorsilber) mehr zeigt. Ist dieser Punkt eingetreten, so zieht man die Lösung mittelst Heber ab und lässt sie in einen Bleibehälter fliessen, in welchem sich die letzten Reste des noch in der Lösung suspendirten Silbers zu Boden setzen. Dieses letztere Gefäss ist meist dasjenige, in welchem man die Lösungen, welche trüb aus dem Kessel kommen, mit Kupfervitriollösung erhitzt. Die von hier decantirte klare Lösung wird durch Eindampfen und Krystallisiren auf Kupfervitriol verarbeitet.

Der Silberniederschlag (chaux d'argent) wird dann gründlich ausgewaschen. Zu diesem Zweck giebt man ihn in einen mit Blei ausgeschlagenen Trog mit feinem Siebboden, welcher 1,2 Meter lang, 1 Meter breit und 35 Centimeter tief ist. Er steht auf einem zweiten Trog ohne Siebboden, der 1 3 Meter tief ist, im Uebrigen dieselben Dimensionen hat. Um die Innenwandungen des oberen Theils des oberen Troges liegt ein Bleirohr, welches an der einen Seite eine grosse Anzahl feiner Löcher hat, aus welchen warmes Wasser in Form eines feinen Regens über den Silberniederschlag rieselt, denselben auswäscht und durch die Löcher des Siebbodens abfliesst. Mit dem abfliessenden Wasser werden kleine Silbertheilchen mit durch den Siebboden gerissen und diese lässt man in dem unteren Trog absitzen, um es bei folgenden Operationen in den Waschtrog zurückzugeben. Das Waschwasser, das sich im unteren Trog ansammelt, wird von Zeit zu Zeit mittelst eines Hahns, der sich nicht weit über dem Boden befindet, abgelassen. Der Silberniederschlag wird schliesslich herausgenommen, stark abgepresst und umgeschmolzen.

Affiniren einer Legirung von wenig Silber und viel Gold.

Bei der Scheidung des Silbers vom Gold muss der Gehalt der Legirung an beiden Metallen vorher festgestellt werden, denn es muss bei der nachfolgenden Behandlung mit Schwefelsäure die Legirung auf 1 Theil Gold 2 1/2 Theile Silber enthalten. Hat man eine goldreichere Verbindung, so muss soviel eines goldarmen Silbers zugeschmolzen werden, bis das richtige Verhältniss zwischen Gold und Silber hergestellt ist.

Die Legirungen werden in einem Tiegel zusammengeschmolzen, granulirt und 100 Kilogramm davon, die also etwa 30 Kilogramm Gold enthalten in dem Fig. 93 abgebildeten Kessel mit Schwefelsäure in der weiter oben beschriebenen Weise erhitzt. Sobald die Einwirkung vollendet ist, lässt man kurze Zeit absitzen und decantirt die Lösung in einen Bleibehälter. Das nicht gelöste Gold bleibt im Kessel zurück, wird nochmals mit Schwefelsäure übergossen, eine Stunde lang gekocht, absitzen gelassen und die Flüssigkeit, welche wegen ihres geringen Silbergehaltes zu einer neuen Scheidung verwendet wird, abgehoben. Das Gold wird aus dem Kessel herausgenommen, durch Decantation so lange gewaschen, bis das Waschwasser mit Kochsalzlösung keine Trübung mehr zeigt. Das ausgewaschene Goldpulver wird dann ein zweitesmal mit Schwefelsäure in dem Kessel eine Stunde lang gekocht, auf dieselbe Weise gewaschen wie das erstemal, abgepresst und mit etwas Borax eingeschmolzen.

Dieses Gold enthält immer noch Spuren Silbers, die man ihm fast vollständig entziehen kann, wenn man das pulverförmige Gold nach zweimaliger Behandlung mit Schwefelsäure noch einmal mit Salpetersäure auskocht und auswäscht. Sehr vollständig lässt sich dem mit Schwefelsäure geschiedenen Gold (das namentlich bei Platingehalt bis zu 4 p. C. Silber zurückhalten kann) das Silber auf die Weise entziehen, dass man das getrocknete Goldpulver mit 1/4 seines Gewichtes wasserfreien Glaubersalzes mischt und zu diesem Gemisch 3/5 des Gewichts des Glaubersalzes englische Schwefelsäure setzt, in einem eisernen Kessel so lange glüht, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht, zu dem erkalteten Gemisch noch einmal dieselbe Menge Schwefelsäure setzt, nochmals glüht, die schwefelsauren Salze durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst und mit Wasser auswäscht.

Scheidung einer goldarmen Legirung. Die Stücke werden zusammengeschmolzen, granulirt und mit Schwefelsäure auf die schon beschriebene Weise geschieden, das rückständige Gold, welches noch stark silberhaltig, auch etwas kupferhaltig ist, wird zusammengeschmolzen und dieses Product als goldreiche Legirung ebenso affinirt, wie dies für derartige Legirungen oben beschrieben worden ist.

Aus den beim Affiniren nebenbei erhaltenen Lösungen des schwefel-

sauren Silbers wird das Silber durch eingehängte Kupferblechstreifen aus der mit Wasser verdünnten, heissen Lösung metallisch ausgefällt und eingeschmolzen.

2. Scheidung durch Quartation.

Diese Trennungsmethode wird nur noch selten angewendet. Es wird dabei eine Legirung von 1 Thl. Gold mit 2 Thln. Silber hergestellt, diese granulirt und die granulirte Legirung in Steinguttöpfen, die in einem durch Dampf erhitzten Wasserbad stehen, mit reinster Salpetersäure von 39° B. 5 Stunden lang unter öfterem Umrühren behandelt. Man lässt dann das ungelöste Gold über Nacht absitzen, decantirt die Lösung ab und wiederholt die Behandlung mit Salpetersäure ganz in derselben Weise wie das erstemal. Die bei der zweiten Behandlung resultirende Lösung, welche nur wenig Silber enthält, wird zu einer neuen Scheidung verwendet, während man aus der zuerst erhaltenen das Silber mit Kochsalzlösung ausfällt. Das Gold wird hierauf gewaschen, abgepresst, getrocknet und eingeschmolzen.

Die Trennung von Gold und Silber mit Königswasser wird nur ganz selten angewendet. Sie beruht darauf, dass bei der Behandlung mit Königswasser die beiden Metalle in Chloride übergehen. Während aber das Goldchlorid löslich ist, ist das Chlorsilber unlöslich und man kann die beiden Chloride mit Wasser trennen.

Da hiebei das Chlorsilber die Legirung überzieht und die weitere Einwirkung des Königswassers verhindert, können nur solche Legirungen nach dieser Methode geschieden werden, die sehr silberarm sind.

Auf trocknem Weg werden Gold und Silber jetzt gar nicht mehr geschieden.

Schwefelwasserstoff.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften. 2. Darstellung. 3. Anwendung. 4. Desinfection.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Der Schwefel verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Wasserstoff. Die eine Verbindung ist der Schwefelwasserstoff: HS oder H^2S, die andere das Wasserstoffsupersulfid: HS^2 oder H^2S^2. Die wichtigere dieser beiden Verbindungen ist der Schwefelwasserstoff, der schon in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts von MEYER in Osnabrück als eine eigenthümliche Gasart erkannt wurde.

Der Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein vollkommen farbloses Gas, welches das spec. Gewicht 1,1912 besitzt und unter einem Druck von 16 Atmosphären sich zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet. Das spec. Gewicht dieser letzteren ist $= 0,9$, bei $- 85^{0}$ erstarrt sie zu einer festen krystallinischen Masse. Das Schwefelwasserstoffgas hat einen penetranten, höchst unangenehmen Geruch, der an faule Eier erinnert, welche ihren Geruch eben diesem Schwefelwasserstoffgas verdanken; es ist nicht athembar und sehr giftig, es brennt mit bläulicher Flamme, die Verbrennungsproducte sind schweflige Säure und Wasser. Blaue Pflanzenfarbstoffe werden durch dasselbe blos weinroth gefärbt, eine Eigenschaft, die das Gas mit anderen schwachen Säuren wie Borsäure, Kohlensäure u. a. theilt, es wird desshalb wohl auch Schwefelwasserstoffsäure genannt. Wenn man es durch ein glühendes Rohr leitet, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Schwefel. Wasser löst das 2, 5—3fache seines Volumens von dem Gase auf, die Lösung heisst Schwefelwasserstoffwasser. Dieselbe ist Anfangs vollkommen klar, mit der Zeit trübt sie sich aber, indem ein Theil ihres Wasserstoffs mit Sauerstoff der Luft Wasser bildet und Schwefel abgeschieden wird. Das Schwefelwasserstoffwasser muss desshalb in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Der durch humusartige Stoffe des Bodens und andere poröse Substanzen absorbirte Schwefelwasserstoff wird an der Luft zersetzt, indem sich der Wasserstoff derselben ebenfalls zu Wasser oxydirt und Schwefel

abgeschieden wird. Erwärmt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft bei Gegenwart poröser Körper auf 40—50°, so wird sowohl der Wasserstoff, als auch ein Theil des Schwefels oxydirt; es bildet sich Wasser und etwas Schwefelsäure.

Der Schwefelwasserstoff ist überhaupt ein sehr leicht zersetzbarer Körper: Chlor entzieht ihm den Wasserstoff, bildet Chlorwasserstoff und macht Schwefel frei, der sich bei Ueberschuss von Chlor mit diesem verbindet. Ebenso wirken Brom und Jod. Es wird desshalb Chlorgas gegen Schwefelwasserstoffvergiftungen angewendet. Mit rauchender Salpetersäure zersetzt er sich unter Explosion. Ebenso wird Schwefelwasserstoff auch durch eine Reihe von Metallen zersetzt; es bildet sich dabei Schwefelmetall und freies Wasserstoffgas. Er wirkt ferner zersetzend auf viele Metallsalzlösungen unter Fällung des betreffenden Schwefelmetalls, ein Verhalten, das zur Nachweisung vieler Metalle angewendet wird.

Er findet sich in der Natur in gewissen Quellwassern, den Schwefelquellen. Die bedeutendsten Quellen sind: Aachen, Baden bei Wien, Eilsen, Burtscheid, Bagnères, Barèges, Harrowgate u. a. Ausserdem findet sich in der Luft Schwefelwasserstoff überall da, wo stickstoffhaltige organische Stoffe faulen oder verwesen.

2. Darstellung.

Im Kleinen stellt man das Schwefelwasserstoffgas allgemein dar durch Uebergiessen von künstlich bereitetem Schwefeleisen in einer geräumigen Flasche mit verdünnter Schwefelsäure, wobei eine starke Entwicklung des Gases eintritt. Der Prozess lässt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$FeS + SO^3, HO = FeO, SO^3 + HS \text{ oder:}$$

$$FeS + \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Fe \end{matrix}\right\} O^2 + H\,S.$$

Das Gas wird zur Befreiung von mitgerissener Schwefelsäure und Eisensalzlösung durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet.

Handelt es sich um ein wasserstofffreies Schwefelwasserstoffgas, so muss man statt Einfachschwefeleisen, welches immer etwas eisenhaltig ist und in Folge dessen Wasserstoff entwickelt, Schwefelantimon nehmen, das im Handel unter der Benennung Grauspiessglanz oder Antimonium crudum vorkommt. Als zersetzende Säure nimmt man in diesem Falle Salzsäure.

Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs im Grossen sind sehr viele Methoden vorgeschlagen und eingeführt.

Aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure wird

auch im Grossen Schwefelwasserstoff dargestellt. Das nöthige Schwefeleisen wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 28 Thln. Eisen, wozu man altes Eisen nimmt, mit 16 Thln. Schwefel in grossen, fast 2 Fuss hohen Graphittiegeln. Zu Oker (MUSPRATT, techn. Chem. II. Aufl. IV. 1281) wird das Schwefeleisen dargestellt durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. kupferarmen Schwefelkiesen mit 1 Thl. Kupfererzschlacke, welche etwa 50 p. C. Eisen und 1 p. C. Kupfer enthält. Der überschüssige Schwefel des Schwefelkieses, welcher ja FeS^2 ist, tritt an das Eisen der Schlacke, wodurch Schwefeleisen gebildet wird. Das Schwefelkupfer bleibt beim nachherigen Behandeln mit Säure ungelöst. Auf ähnliche Weise wird auch in Freiberg das Schwefeleisen gewonnen.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Schwefeleisen wird meist in bleiernen Entwicklungsgefässen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und das Gas vor dem Gebrauch noch durch ein mit Wasser gefülltes Waschgefäss geleitet.

Bemerkenswerth ist die Gewinnung des Schwefelwasserstoffs nach WELTZ. Das Verfahren beruht darauf, dass Wasserstoff- und Kohlenwasserstoff-haltige Generatorgase, mit glühendem Eisenkies in Berührung, Schwefelwasserstoff erzeugen. Die Generatorgase sind je nach Art ihrer Darstellung von sehr verschiedener Zusammensetzung. Sind sie z. B. durch eine aufwärtssteigende Verbrennung erzeugt, wobei das über dem eigentlichen Feuerraum liegende Brennmaterial durch die entweichenden Verbrennungsgase allmälig angewärmt und verkohlt wird, so ist in den Generatorgasen fast gar kein Wasserstoff und Kohlenwasserstoff enthalten, denn es ist bekannt, dass bei einer langsam eingeleiteten Verkohlung der Wasserstoff hauptsächlich in Form von Wasser entweicht. Da es sich aber hier um wasserstoff- und kohlenwasserstoffreiche Gase handelt, so darf diese Art der Verbrennung nicht gewählt werden, man muss vielmehr die Gase durch abwärtssteigende Verbrennung erzeugen, so dass keine allmälig sich steigernde Verkohlung eintreten kann.

Der Generator hat die Form eines Schachtofens und wird vollständig mit Holzkohlen angefüllt; diese über dem Rost angezündet und, während der Ofen oben geöffnet ist und unten durch die Formen Gebläseluft zugeleitet wird, in volle Gluth gebracht. Alsdann wird der Generator oben geschlossen, die Gase müssen durch den Rost nach unten entweichen und werden durch einen Feuerkanal in den Kiesofen geleitet. Der letztere besteht aus einem aus feuerfesten Steinen gemauerten Raum, welcher beinahe vollständig mit Kiesen angefüllt ist. In diesen Kiesofen treten die Generatorgase durch eine Feuerbrücke, an welcher zu gleicher Zeit etwas Luft zugeleitet wird. Hiedurch tritt eine

Entzündung der Gase ein und ein kleiner Theil derselben verbrennt und erhitzt den Kies dadurch auf die nöthige Temperatur, während die nicht verbrannten Gase auf den Kies in oben angeführter Weise einwirken.

3. Anwendung des Schwefelwasserstoffs.

Der Schwefelwasserstoff wird in chemischen Laboratorien sowohl in Gasform, als auch in wässriger Lösung sehr vielfach verwendet. Er dient bei der qualitativen Analyse zur Scheidung einer ganzen Gruppe von Metallen von den übrigen, indem die ersteren aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und durch Filtration aufgesammelt werden können, die letzteren dagegen in's Filtrat gehen. Auch in der quantitativen Analyse bedient man sich desselben zur Fällung gewisser Metalle. Er dient ferner zur Darstellung von Schwefelammonium und Schwefelkalium, zwei für chemische Laboratorien unentbehrliche Reagentien.

Im Grossen verwendet man den Schwefelwasserstoff zur Befreiung der Schwefelsäure von Arsen (siehe S. 267), zum Ausfällen des Kupfers aus kupferhaltigen Laugen und zur Fällung des Goldes bei der Wiedergewinnung von Gold und Silber mittelst Chlorgas aus Rückständen, Abfällen etc.

4. Desinfection.

Der höchst unangenehme und schädliche Geruch, der sich überall da entwickelt, wo stickstoffhaltige organische Stoffe faulen, also z. B. in Aborten, rührt zum grossen Theil von Schwefelwasserstoff oder seiner Verbindung mit Ammoniak, dem Schwefelammonium her. Um die Entwicklung dieser Stoffe und damit in Verbindung stehende andere schädliche Einflüsse zu verhindern, hat man schon seit einer Reihe von Jahren gewisse Stoffe, sogenannte Desinfectionsmittel in Anwendung gebracht.

Chlorgas eignet sich am besten zur Desinfection von Räumen. Man bereitet sich dasselbe nach Letheby an Ort und Stelle in der Weise, dass man einen Theelöffel voll Braunstein in einer Tasse mit einer halben Tasse voll concentrirter Salzsäure übergiesst, umrührt und die Tasse ganz schwach erwärmt.

Chlorkalk dient ebenfalls zum Desinficiren von Räumen, die man mit dem Pulver bestreut oder mit der Lösung die Boden, Wände etc. abwäscht. Zu letzterem Zweck kann auch die Javalle'sche Lauge verwendet werden. Pettenkofer spricht sich übrigens gegen die Desinfection der Aborte mit Chlorkalk aus.

Uebermangansaures Kali oder -Natron wurde von Liebig

und A. W. HOFMANN zur Desinfection von Aborten sehr empfohlen. Trotzdem ist es jedoch nur wenig angewendet, und wohl mit Recht aus dem Grunde, weil die Uebermangansäure ein zu heftig oxydirender Stoff ist, der nicht blos die übelriechenden und schädlichen ammoniakalischen Stoffe zerstört, sondern auch auf die übrigen organischen Substanzen einwirkt und desshalb, wenn er vollständig wirken soll, in zu grosser Masse angewendet werden muss. W. KÜHNE schlug ein Gemisch von übermangansaurem Natron und schwefelsaurem Eisenoxyd vor, das in vielen preussischen Militärlazarethen eingeführt ist.

Carbolsäure ist ein ausgezeichnetes Desinfectionsmittel für Aborte, indem es die Fäulniss thierischer Stoffe verhindert und unterbricht. Man kann sich dazu sowohl der concentrirten Säure, als auch mit Wasser verdünnter Lösungen derselben bedienen. Zum Desinficiren lässt sich die freie Carbolsäure ihrer Consistenz wegen nicht anwenden, man bedient sich dazu viel besser des carbolsauren Kalks, der aber mindestens 20 p. C. Carbolsäure enthalten muss und welchen man in Pulverform auf dem Boden der zu desinficirenden Räume ausstreut.

Das SÜVERN'sche Desinfectionsmittel, welches in neuester Zeit mit grösstem Erfolg verwendet wird, besteht aus einem Gemisch von 100 Thln. gelöschtem Kalk, 15 Thln. Steinkohlentheer und 15 Thln. Chlormagnesium, welch letzteres aus den Stassfurter Fabriken zu sehr billigen Preisen in den Handel kommt.

Thierkohle eignet sich am besten zur Desinfection von Wasser. Man kann ein übelriechendes und schädliche organische Stoffe enthaltendes Wasser durch Filtration über Thierkohle vollständig geruchlos und unschädlich machen, indem die verunreinigenden organischen Beimischungen durch die Thierkohle zurückgehalten werden. Zur Desinfection der Luft von Räumen bedient man sich besser der Holzkohle.

Nach dem MÜLLER-SCHÜR'schen System desinficirt man mit einem Gemisch von 20—35 Thln. gebranntem Kalk mit 2 Thln. Holzkohlenpulver, welches Gemisch in Pulverform aufgestreut wird.

Der Eisenvitriol wirkt wohl aus dem Grunde desinficirend, weil er in wässriger Lösung bei Berührung mit Luft sich allmälig zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt, nach der Gleichung:

$$12FeO, SO^3 + 6O + 9HO = 6Fe^2O^3, 3SO^3 + 9SO^3, HO$$

oder:

$$12 \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Fe \end{matrix}\right\} O^2 + 6O + 9H^2O = Fe^{12}S^3O^{27} + 9 \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Diese allmälige Oxydation bietet eine fortwährende Quelle von freiwerdender Schwefelsäure, welche die amoniakalischen Zersetzungsproducte in dem Maasse bindet, als sie frei werden, während der Schwefelwasserstoff durch das gebildete basisch schwefelsaure Eisenoxyd zersetzt wird.

Ausser den angeführten sind noch eine grosse Zahl von Desinfectionsmitteln vorgeschlagen, haben jedoch keine ausgedehnte Anwendung erlangt.

Chlor und unterchlorigsaure Salze (Bleichsalze).

1. Geschichtliches über das Chlor. 2. Vorkommen. 3. Eigenschaften. 4. Darstellung. 5. Verwerthung der Chlorrückstände. 6. Eigenschaften und Darstellung des Chlorkalks (Bleichkalks). 7. Bereitung der unterchlorigsauren Alkalien. 8. Chlorometrie. 9. Braunsteinproben. 10. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Das Chlor wurde 1774 von SCHEELE entdeckt, welcher dieses Gas für dephlogistirte Salzsäure hielt, was insofern ganz richtig war, als man zu jener Zeit Phlogiston vielfach mit Wasserstoff identificirte. BERTHOLLET war der Ansicht, das Chlor sei ein zusammengesetzter Körper und enthielte Sauerstoff als einen und Salzsäure als anderen Bestandtheil. Auch GAY-LUSAC und THÉNARD waren noch dieser Ansicht, liessen es wenigstens dahingestellt, ob das Chlor als Element zu betrachten sei. Erst DAVY erkannte mit Sicherheit seine wahre Natur, als eines Elementes und gab ihm einen eigenen Namen *.

2. Vorkommen.

Das Chlor kommt in freiem Zustande nicht in der Natur vor, dagegen findet es sich in grosser Menge chemisch gebunden: als Salzsäure, eine Verbindung von Chlor mit Wasserstoff, in gewissen vulkanischen Gewässern; als Kochsalz und Steinsalz, Verbindungen von Chlor mit Natrium, im Seewasser, den Sohlquellen und in mächtigen Lagern; als Chlorkalium (Sylvin) in Stassfurt und Kalucz in Galizien, als Chlormagnesium im Seewasser und mit Chlorkalium verbunden als Carnallit ebenfalls in Stassfurt. Geringere Mengen von Chlor kommen vor als Salmiak, eine Verbindung von Chlor mit Ammonium, welcher sich in den Exhalationen der Vulcane findet, und als Chlorcalcium in verschiedenen Wassern. Auch Verbindungen von schweren Metallen mit Chlor: mit Silber, Blei etc. kommen vor, doch immer nur in ganz geringer Menge. Im Thierreich und Pflanzenreich findet sich allerwärts

* Es wurde von BERTHOLLET, GAY-LUSAC etc. „acide muriatique oxygéné“ genannt.

Chlor, so dass es zu den auf der Erde verbreitetsten Stoffen gerechnet werden muss.

3. Eigenschaften.

Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein grün gefärbtes Gas. Es hat einen unangenehmen Geruch und wirkt eingeathmet höchst schädlich auf die Athmungsorgane ein, bewirkt heftigen Husten, ja Blutspeien. Das spec. Gewicht des Chlorgases ist 2,442. Bei 0° wird es unter einem Druck von 6 Atmosphären flüssig und bildet dann eine dunkelgelbgrüne Flüssigkeit, die das spec. Gewicht 1,38 hat. Festes Chlor hat man bis jetzt noch nicht erhalten. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser ist je nach der Temperatur sehr verschieden: 100 Volumen Wasser lösen bei 0° nur 145, bei + 8° dagegen 304, bei 17° 237, bei 35° 160 und bei 50° 109 Volumen Chlor auf, so dass demnach das Wasser bei + 8° die grösste Menge Chlors zu absorbiren im Stande ist. Wenn man Chlorgas in Wasser, welches unter + 8° C. abgekühlt ist, einleitet, so bildet sich eine Verbindung von Chlor mit Wasser: $Cl + 10HO$, ein krystallinischer, farbloser Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlor und Wasser zerfällt. Wenn man die Lösung des Chlors im Wasser im Lichte stehen lässt, so zersetzt sie sich unter Bildung von Chlorwasserstoff und Entweichen des Sauerstoffs ($Cl + HO = HCl + O$). Das Chlorwasser, welches in frischbereitetem Zustand grün ist, wird desshalb beim Stehen am Licht farblos und muss, wenn es sich halten soll, im Dunkeln aufbewahrt werden.

Die wichtigste Eigenschaft des Chlors, der es namentlich seine Verwendung im Grossen verdankt, ist seine bleichende Wirkung auf Pflanzenfarbstoffe. Diese bleichende Wirkung ist eine Folge seiner grossen Verwandtschaft zum Wasserstoff, welcher ein Bestandtheil fast aller organischen Stoffe ist. Indem das Chlor auf solche wasserstoffhaltige organische Stoffe einwirkt, entzieht es denselben einen Theil ihres Wasserstoffs, oxydirt sie auf diese Weise indirect und zerstört dieselben. Das Chlor kann jedoch auch dadurch oxydirend und bleichend auf Pflanzenfarbstoffe einwirken, dass es zu gleicher Zeit vorhandenem Wasser den Wasserstoff entzieht, wodurch der Sauerstoff des Wassers frei wird, der sich mit dem Farbstoff vereinigen kann.

Ebenso wie es organische Farbstoffe zerstört, wirkt es auch zerstörend auf übelriechende Gase und Miasmen ein und es beruht auf dieser Eigenschaft seine Anwendung zur Desinfection (siehe S. 301).

4. Darstellung des Chlors.

Im Kleinen stellt man das Chlorgas dar durch Uebergiessen von etwa nussgrossen Stücken Braunsteins in einem geräumigen Glaskolben mit

roher concentrirter Salzsäure, deren Einwirkung auf den Braunstein man durch Erwärmen unterstützt. Der dabei verlaufende Prozess ist:

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$$

oder:

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + 2Cl.$$

Entwickelt sich kein Chlorgas mehr, so giesst man die Lösung des Manganchlorürs ab und setzt von Neuem Salzsäure zu dem rückständigen Braunstein. Soll das Gas getrocknet werden, so leitet man es durch eine WOULF'sche Flasche mit concentrirter Schwefelsäure und durch eine oder zwei Röhren, die mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums oder mit durch concentrirte Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken gefüllt sind.

Nach der eben beschriebenen Methode bleibt immer die Hälfte des Chlors an Mangan gebunden zurück. Man kann die ganze Menge des Chlors gewinnen, wenn man auf 1 Aequivalent Braunstein, gemischt mit 1 Aequivalent Kochsalz, 2 Aequivalente Schwefelsäure einwirken lässt. Dann verläuft der Prozess nach der Gleichung:

$$MnO^2 + NaCl + 2SO^3, HO = MnO, SO^3 + NaO, SO^3 + 2HO + Cl$$

oder:

$$MnO^2 + 2NaCl + 2\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2H^2O + 2Cl.$$

In der Praxis wendet man jedoch 3 Aequivalente Schwefelsäure an, weil das Kochsalz erst bei sehr hoher Temperatur durch Schwefelsäure zersetzt wird, wenn nicht soviel Schwefelsäure vorhanden ist, dass sich saures schwefelsaures Natron bilden kann.

Das Chlorwasser stellt man dar durch Einleiten von Chlor in eine halb mit Wasser gefüllte Flasche so lange, bis die Luft über der Flüssigkeit von Chlorgas deutlich grün gefärbt ist. Man stellt dann eine zweite Flasche unter, schüttelt die erste, nachdem man sie mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen hat, tüchtig um, leitet von Neuem Chlor ein, während man die zweite umschüttelt und fährt auf diese Weise fort, bis kein Chlor mehr absorbirt wird, was man daran sieht, dass der Stöpsel der Flasche nach dem Umschütteln nicht mehr angezogen wird.

Zur Darstellung des Chlors im Grossen in Bleichereien und zur Bereitung des Chlorkalks bedient man sich gewöhnlich des Braunsteins und der Salzsäure. Der Entwicklungsapparat ist Fig. 95 von A bis B und Fig. 97 abgebildet. Er besteht aus zwei oder vier Ballons aus Steingut von ungefähr 100—200 Liter Inhalt. Dieselben stehen in Kesseln aus Gusseisen, die durch eine gemeinsame Feuerung d erhitzt werden können und die entweder leer bleiben oder mit Wasser

gefüllt sind, so dass der Entwicklungsballon in einem Luftbad oder Wasserbad steht. Wünscht man die Temperatur dieses Wasserbades über 100° zu steigern, so löst man in dem Wasser Kochsalz, Chlorcalcium oder Chlormagnesium auf, wodurch die Siedetemperatur der gelösten Salzmenge entsprechend erhöht wird. Die Erhitzung des Bades

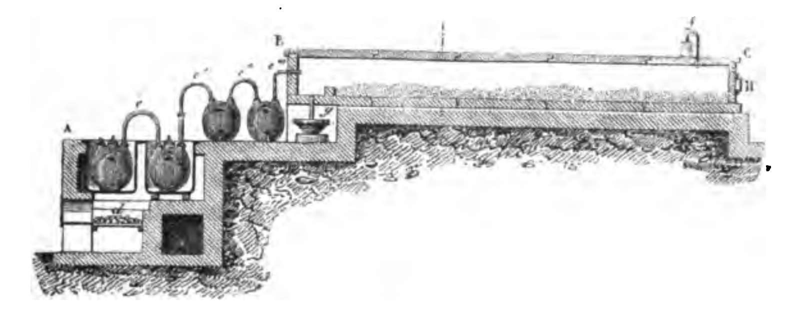


Fig. 95.

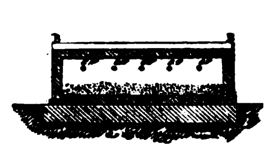


Fig. 96.

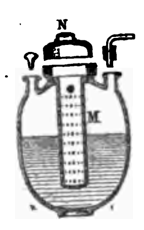


Fig. 97.

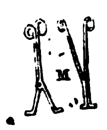


Fig. 98.

wird übrigens häufig auch durch gespannten Wasserdampf bewirkt, den man mittelst Brause in das Wasser treten lässt.

Die beiden Entwicklungsgefässe communiciren miteinander durch das Bleirohr e *. Soll der Apparat in Betrieb gesetzt werden, so füllt man die beiden Ballons bis etwa zur Hälfte mit Salzsäure an, verschliesst die kleinen Oeffnungen, setzt ihn mit dem übrigen Apparat in Verbindung und bringt durch die weite Mündung einen siebartig durchlöcherten, unten geschlossenen Cylinder Fig. 97 M aus Steinzeug ein. Derselbe ist mit Braunsteinstücken angefüllt und hat in seinem oberen Theil zwei sich gegenüberstehende weitere Löcher, in welche man mittelst der Zange M, Fig. 98 hineinfassen und den Cylinder heraus und hineinheben kann. Sobald der Cylinder eingebracht ist, setzt man den Deckel N. Fig. 97 auf, lutirt ihn fest und erwärmt zuerst gelinde, später stärker, Das sich entwickelnde Gas wird durch die Bleiröhre e′ zur Abkühlung in einen Ballon und durch e″ und einen zweiten Ballon an den Ort seiner Bestimmung geleitet.

* Zu den Leitungsröhren nimmt man besser Thon als Blei.

In Fabriken, in denen sehr grosse Massen von Chlor gebraucht werden, hat man als Entwickler grosse cubische Sandsteintröge von circa 1 Meter Seite, also 1000 Liter Capacität und noch grösser. Dieselben sind gewöhnlich aus einem Block ausgehauen und, damit sie der Säure und dem Chlor besser widerstehen, mit Theer getränkt. Zur Erhitzung sind sie mit einem Mantel aus demselben Material umgeben und in den zwischen Trog und Mantel befindlichen Raum wird Dampf geleitet, oder die Erhitzung geschieht wohl auch durch directes Einleiten von Dampf in den Entwickler. In demselben befindet sich gewöhnlich ein Sandsteinrost, auf welchen der Braunstein aufgegeben wird, oder der letztere wird in mehreren siebartig durchlöcherten Thoncylindern (wie M. Fig. 97) eingehängt. Die Tröge sind durch Sandsteinplatten mit Mannloch und Gasentbindungsrohr verschlossen. In diesen Sandsteinentwicklern wird die Salzsäure, weil man die Temperatur nicht genügend erhöhen kann, nicht so vollständig zersetzt als in den Ballons. Selten bedient man sich bei der Darstellung des Chlors im Grossen statt der Salzsäure, die zu so billigem Preise zu haben ist, des Kochsalzes und der Schwefelsäure. Mehr würde sich jedenfalls die Anwendung des jetzt so billigen Chlormagnesiums statt des Kochsalzes empfehlen.

Erwähnt sei hier auch die Gewinnung des Chlor's nach Schlösing, welcher den Braunstein mit einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure erhitzt, wobei bei richtiger Concentration nur Chlor entweichen soll. Als Rückstand hat man salpetersaures Manganoxydul, welches beim Erhitzen wieder Braunstein und Salpetergase, diese aber mit Wasser wieder Salpetersäure geben, die von Neuem zur Chlorentwicklung verwendet werden kann. Ferner die Gewinnung des Chlors mittelst Kupferchlorür, welches man nach der S. 31 beschriebenen Methode mittelst des Sauerstoffs der Luft zu Kupferoxydchlorür oxydiren lässt. Das letztere giebt mit Salzsäure Chlor und wieder Kupferchlorür, welches von Neuem mittelst Luft zu Kupferoxydchlorür oxydirt wird. Es wäre dies eine directe Verwerthung des Sauerstoffs der Luft zur Chlordarstellung. Nach dem Verfasser (Mallet) kann man auf diese Weise mit 100 Kilogramm Kupferchlorür in 24 Stunden 200—300 Kilogramm Chlorkalk bereiten. Nach Schanks wird chromsaurer Kalk mit Salzsäure zerlegt, wodurch Chlor, Chlorcalcium und Chromchlorid entstehen. Letzteres wird dann mit kohlensaurem Kalk gefällt und der Niederschlag durch Glühen mit Kalk wieder in chromsauren Kalk übergeführt.

In der Fabrik von Thennant in Glasgow wird ein grosser Cylinder aus Gusseisen (1,8 Meter weit und 2,2 Meter hoch), der innen mit feuerfesten Steinen ausgefüttert ist, mit 1200 Kilogr. Kochsalz, 3070

Kilogr. Schwefelsäure von 62° B. und 600 Kilogr. Chilisalpeter beschickt. Durch Erhitzen auf eine Temperatur von 200—250° wird Chlor entwickelt, zu gleicher Zeit entweicht aber auch salpetrige Säure und andere Salpetergase, sowie etwas Salzsäure. Die Gase werden zuerst durch ein System von mit Schwefelsäure gefüllten Bombonnes geleitet, ähnlich wie bei der Verdichtung der Salpetergase aus den Kammergasen (S. 256). Hier werden die Salpetergase zurückgehalten und die Säure in den Bleikammern wieder verwerthet. Dem entweichenden Gemisch von Chlor und Salzsäure entzieht man die letztere durch Hindurchleiten durch einen Kohksthurm, dessen Kohksstücke von Wasser berieselt werden. Der Rückstand aus dem Entwickler, saures schwefelsaures Natron, wird auf Soda verarbeitet.

5. Verwerthung der Chlorrückstände.

Die Rückstände aus den Chlor-Entwicklern können zur Desinfection verwendet werden, oder man kann das Mangan auch mit Kalk fällen, den erhaltenen Niederschlag calciniren und das Product als Zuschlag bei der Bereitung des Eisens im Hochofen verwenden. Man kann endlich die Rückstände wiederum auf Braunstein verarbeiten.

Die wichtigsten Methoden der Regeneration des Braunsteins sind mit der oben beschriebenen von Schlösing die folgenden:

Nach Dunlop fällt man aus der Lauge mittelst kohlensauren Kalks oder Kalkmilch in der Kälte das Eisen aus, decantirt und schlägt in einem gusseisernen Kessel mit Rührvorrichtung mittelst kohlensauren Kalks bei 2 Atmosphären Dampfdruck das Mangan als kohlensaures Manganoxydul nieder. Dieses wird ausgewaschen, getrocknet und in Röstofen geröstet, wobei die Kohlensäure entweicht und das Manganoxydul sich wieder zu Mangansuperoxyd oxydirt, das von Neuem zur Chlorentwicklung verwendet wird.

Bei der Regeneration des Braunsteins nach Gatty wird die Lauge mit salpetersaurem Natron eingedampft und dann erhitzt, wobei Salpetergase entweichen, die zur Fabrikation der Schwefelsäure verwendet werden, und Mangansuperoxyd und Chlornatrium zurückbleiben. Das Chlornatrium wird mit Wasser entweder ausgewaschen, oder das Gemisch direct zur Chlorbereitung verwendet.

Weldon setzt in den Entwickler Kalk, wodurch Manganoxydul gefällt wird und leitet dann atmosphärische Luft durch die Mischung, wodurch sich das Manganoxydul zu einer etwa 70 p. C. Mangansuperoxyd enthaltenden Verbindung oxydirt. Den Niederschlag lässt er absitzen und setzt zur weiteren Chlorentwicklung Salzsäure zu. Das nach dem Welton'schen Verfahren regenerirte Mangansuperoxyd hat den

Vorzug, dass es die Salzsäure leichter und vollständiger zersetzt als der natürliche Braunstein.

Nach P. W. Hofmann fällt man das Mangan aus den Chlorrückständen mit der Lauge, die man durch Auslaugen der Soda-Rückstände erhält, aus und röstet den durch Decantiren und Trocknen vom Wasser befreiten Niederschlag, der aus Schwefelmangan, Schwefel und wenig Manganoxydul besteht. Die bei diesem Röstprozess sich bildende schweflige Säure leitet man in die Bleikammern, den Rückstand: schwefelsaures Manganoxydul, Mangansuperoxyd und Manganoxydul mischt man mit Natronsalpeter und erhitzt auf 300°. Dadurch erhält man schwefelsaures Natron, Mangansuperoxyd und Untersalpetersäure, die man in die Bleikammern leitet, während man das schwefelsaure Natron mit Wasser auslaugt und auf Soda verarbeitet. Der Rückstand wird von Neuem zur Chlorentwicklung verwendet.

6. Eigenschaften und Darstellung des Chlorkalks.

Der Chlorkalk ist zu betrachten als ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kalk mit Chlorcalcium. Er entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Kalk, der entweder als festes Kalkhydrat oder in Form von Kalkmilch angewendet werden muss. Die Gleichung, welche seine Entstehungsweise ausdrückt, ist:

$$2CaO + 2Cl = CaO, ClO + CaCl$$

oder:

$$2CaO + 4Cl = \left.\begin{matrix} Cl^2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2 + CaCl^2$$

Der Chlorkalk hat jedoch nie die dieser Gleichung entsprechende Zusammensetzung, er enthält vielmehr immer Wasser, sowie einen Ueberschuss von Kalk und muss auch diesen Ueberschuss enthalten, weil er sonst viel zu zersetzlich wäre. Seine Zusammensetzung entspricht etwa der Formel:

$$CaO, ClO + CaCl, 2CaO + 4HO$$

oder:

$$CaCl^2O^2 + CaCl^2, 2CaO + 4H^2O.$$

Zur Bereitung des festen Chlorkalks im Grossen bedient man sich möglichst reinen Kalks; namentlich darf er kein Eisen enthalten, weil er sonst bei der Behandlung mit Chlor gefärbt wird und keine Magnesia, weil er in Folge der Bildung von Chlormagnesium zu hygroscopisch wird.

Das Löschen des Kalkes geschieht entweder in der Weise, dass man ihn ausbreitet und so oft mit Wasser besprengt, bis er zu einer feinpulverigen Masse zerfallen ist oder so, dass der Arbeiter Stücke des

gebrannten Kalks auf einer siebartig durchlöcherten, an den Rändern aufgebogenen Schaufel so lange in Wasser hält, bis der Kalk in heftiges Löschen geräth. Dann wird er herausgenommen, ausgebreitet, noch ein oder zweimal mit Wasser besprengt und in einer 4 Centimeter hohen Schicht einige Zeit liegen gelassen. Nachdem er einige Tage gelegen hat, wird er mittelst Siebtrommel gebeutelt. Das bei dieser Operation erhaltene Product muss, wenn es richtig bereitet ist, zwischen 6 und 12 p. C. Wasser enthalten.

Die Absorption des Chlorgases, das nach einer der oben beschriebenen Methoden dargestellt wird, geschieht häufig in der Fig. 95 von B bis C versinnlichten Einrichtung. Dieselbe besteht aus einem viereckigen Kasten, der 4 Meter lang, 1 Meter breit und 60 Centimeter hoch ist. Die Wände sind entweder aus Sandsteinplatten gebildet, oder aus Eisenplatten, die mit Asphaltlack überzogen sind, ferner auch aus getheertem Holz, aus Schieferplatten oder dichtem Backsteingemäuer mit Gewölbe. Zu Anfang dieser Kammer wird durch eine quer durch dieselbe laufende Bank ein Kanal gebildet, in welchem sich nachträglich verdichtete Flüssigkeiten ansammeln und durch g abfliessen. An dem entgegengesetzten Ende befindet sich auf dem Deckel der Kammer ein Sicherheitsrohr f und seitlich die Thüre H. Man chargirt die Bodenfläche, die vollkommen eben sein muss, mit einer 15—20 Centimeter hohen Schicht gelöschten, pulverförmigen Kalks, was entweder geschieht durch Löcher, die an den Wandungen angebracht sind und die nachher luftdicht verschlossen werden, oder mittelst des Fig. 99 abgebildeten kleinen Wagens K aus Eisenblech, welcher die Charge für 1 Meter Fläche enthält und den man bis an die Bank gegenüber der Hauptthüre H hineinschiebt, worauf man die den Boden des Wagens bildende Platte herauszieht, damit die Ladung an der Stelle, an der der Wagen steht, liegen bleibt. Vier derartige Beschickungen reichen hin, den Boden des ganzen Apparates zu bedecken. Alsdann verschliesst man die Oeffnung H, lutirt den Deckel luftdicht und setzt den Chlorentwickler in Gang. Das Chlor tritt durch die fünf Oeffnungen (Fig. 96) e''' seitlich oder auch durch ein weites Rohr durch den Deckel in die Kammer. Von den Kammern, in welchen der Kalk auf Horden oder Tischen ausgebreitet wurde, ist man neuerdings abgegangen, da die Durchdringung und Einwirkung seitens des Chlors vollständig stattfindet, auch wenn man den Kalk auf dem Boden ausbreitet.

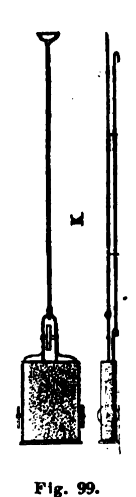


Fig. 99.

Leitung des Betriebes. Es ist nothwendig, das Chlor wäh-

rend der ersten 18—20 Stunden ganz langsam zutreten zu lassen, denn durch die Einwirkung erhöht sich die Temperatur namentlich zu Anfang sehr beträchtlich, und wenn sie über 90° steigt, so zersetzt sich der unterchlorigsaure Kalk in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium, zwei Salze, welche nicht bleichend wirken. Die Temperatur lässt man womöglich nicht über 25° steigen. Das Ende der Einwirkung kann man bemessen an dem Gas, welches durch das Sicherheitsrohr f, Fig. 95 austritt und welches blaue Lakmuslösung entfärben muss, ferner an der entwickelten Chlormenge, die man nach der Concentration der zurückbleibenden Säure beurtheilt. Je länger das Chlor einwirkt, desto langsamer wird es absorbirt, es darf jedoch nicht so lange eingeleitet werden als noch Absorption stattfindet, weil dann ein zu chlorreicher, sehr zersetzlicher Chlorkalk entsteht. Der richtige Chlorgehalt ist 33—35 p. C. bleichendes Chlor. Man rechnet auf 100 Kilogramm Chlorkalk von der angeführten Stärke 350—400 Kilogramm Salzsäure von 21 bis 22° B.

In einem derartig eingerichteten Apparat, bei welchem das Chlor aus 8 Ballons entwickelt wird, kann man, bei 4 Quadratmeter Bodenfläche, in 24 Stunden 137 Kilogramm Kalk in 200 Kilogramm Chlorkalk umwandeln, so dass in einer Fabrik, die 20 Apparate hat, in 24 Stunden 4000 Kilogramm Chlorkalk producirt werden können.

Zur Darstellung des flüssigen Chlorkalks leitet man Chlorgas in einen Behälter, welcher aus einem Sandsteintrog besteht, in dem sich die Kalkmilch befindet und über welchem ein luftdicht schliessender Bretteraufsatz angebracht ist, der das Entweichen des Chlors verhindert. Letzteres wird blos auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet und mittelst einer Rührvorrichtung in die Kalkmilch eingerührt.

In Folgendem ist die Kostenberechnung für eine tägliche Production von 1800 Kilogramm festem Chlorkalk gegeben. Dieselbe kann bewirkt werden mittelst zweier Kammern von je 7 Meter Länge, 6 Meter Breite, also je 42, zusammen 84 Quadratmeter Bodenfläche, welche pro Quadratmeter mit je 16 Kilogramm (entsprechend 24 Kilogramm Chlorkalk) chargirt werden.

5000 Kilogramm Salzsäure, 100 Kil. zu 3 Frcs.	150 Frcs.	
1400 „ Braunstein, 100 Kil. zu 15 Frcs.	210 „	
1200 „ Kalk, 100 Kil. zu 3 Frcs. . .	36 „	
8 Arbeiter	24 „	
16 Hectoliter Steinkohlen	32 „	
Generalkosten, Reparaturen etc.	60 „	
1800 Kilogramm kosten demnach	512 Frcs.	
100 Kilogramm	28 „	22 Ctms.

Der Chlorkalk oder Bleichkalk soll ein weisses, etwas feuchtes Pulver darstellen, das sich nur allmälig zersetzt. Ein richtig bereiteter Chlorkalk darf jährlich nur etwa 3—4 p. C. Chlor verlieren. Bei Behandlung mit Säuren entwickelt er Chlor, indem sich die freiwerdende unterchlorige Säure mit Salzsäure in Wasser und Chlor umsetzt. ($ClO + HCl = HO + 2Cl$). Dabei ist es nicht nothwendig, sich bei dieser Zersetzung der Salzsäure zu bedienen. Man kann z. B. ebenso gut Schwefelsäure nehmen, welche bei der Einwirkung auf Chlorkalk aus dem Chlorcalcium desselben Salzsäure bildet, die dann ihrerseits wieder die unterchlorige Säure zersetzt. Der Chlorkalk giebt bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff ab, indem sich der unterchlorigsaure Kalk in Sauerstoff und Chlorcalcium spaltet ($CaO, ClO = CaCl + 2O$). Auch bei Berührung mit einer Reihe von Oxydhydraten, wie Kupferoxydhydrat, Eisenoxydhydrat etc. entwickelt sich aus dem in Wasser gelösten Chlorkalk Sauerstoff. Ebenso zersetzend wirkt das Sonnenlicht auf den Chlorkalk ein und er muss desshalb vor dem Licht geschützt werden, der Grund, wesshalb er in den Fabriken immer gleich auf Fässer gepackt wird. Doch auch der auf Fässer verpackte, also vor dem Licht geschützte Chlorkalk zersetzt sich, ja es können in Folge dessen, wenn man den Chlorkalk in vollständig verschlossenen Gefässen aufbewahrt, gefährliche Explosionen eintreten.

7. Bereitung der unterchlorigsauren Alkalien.

Die unterchlorigsauren Alkalien sind nur in wässriger Lösung, nicht aber in fester Form bekannt, denn beim Eindampfen der wässrigen Lösung derselben findet eine Zersetzung und Bildung von chlorsaurem Kali statt. Die Lösungen sind in reinem Zustand farblos, in Folge von freier unterchloriger Säure meist gelb gefärbt, riechen nach unterchloriger Säure und werden zum Bleichen und Desinficiren verwendet, denn sie haben dieselben Eigenschaften wie der Chlorkalk. Die Lösung des unterchlorigsauren Kali's heisst eau de Javelle, die des unterchlorigsauren Natrons eau de Labarrague.

Diese Laugen werden bereitet durch Einleiten von Chlorgas aus dem Entwickler Fig. 95 in einen Ballon, in welchem sich eine Lösung von 1 Thl. kohlensaurem Kali oder Natron in 6 bis 10 Thln. Wasser befindet. Beim Hinzutreten des Chlors zu der Lösung der Soda oder Pottasche entweicht Kohlensäure, indem die Reaction für das kohlensaure Kali z. B. nach der Gleichung verläuft:

$$2KO, CO^2 + 2Cl = KO, ClO + KCl + 2CO^2$$

oder: $$\left.\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right\} O^2 + 2Cl = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\} O + KCl + CO^2.$$

Man fährt mit dem Einleiten des Chlors jedoch nicht so lange fort, bis die letzten Reste der Kohlensäure entwichen sind. Es ist im Gegentheil darauf zu sehen, dass noch etwas unzersetztes kohlensaures Alkali (etwa 5 p. C.) zurückbleibt, welches jedoch in doppelt kohlensaures Salz übergeführt wird.

Man kann die unterchlorigsauren Alkalien auch mittelst Chlorkalk in der Weise bereiten, dass man 20 Kilogr. krystallisirte Soda oder 12 Kilogr. Pottasche in 100 Liter Wasser löst und diese Lösung mit einer Lösung von 10 Kilogramm starkem Chlorkalk, die man durch Filtriren oder Decantiren von dem unlöslichen Theil des Chlorkalks getrennt hat, in der Kälte vermischt. Es setzt sich dann der unterchlorigsaure Kalk mit den kohlensauren Alkalien um unter Bildung von unterchlorigsauren Alkalien und kohlensaurem Kalk, der als in Wasser unlöslich sich zu Boden setzt und durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt werden kann. Mit dem Waschwasser wird eine neue Quantität Soda oder Pottasche aufgelöst.

8. Chlorometrie.

Methode von Gay-Lusac. Die Bestimmung des Chlorgehalts des Chlorkalks beruht 1) auf der stark oxydirenden Wirkung des Chlors bei Gegenwart von Wasser auf arsenige Säure, wobei diese nach der Gleichung:

$$AsO^3 + 2Cl + 2HO = AsO^5 + 2HCl$$

oder:

$$As^2O^3 + 4Cl + 2H^2O = As^2O^5 + 4HCl$$

in Arsensäure übergeführt wird und 2) auf der entfärbenden Wirkung, die auch eine nur geringe Menge von freiem Chlor auf Indigotinctur zeigt.

Es entspricht obiger Formel nach, wenn man die alten Atomgewichte zu Grunde legt, 1 Molekül arseniger Säure (99) 2 Atomen Chlor (71), resp. 100 Gew.-Thle. Chlor sind im Stande, 139,4 Gew.-Thl. arsenige Säure zu Arsensäure zu oxydiren. Setzt man desshalb zu einer Lösung arseniger Säure von bekanntem Gehalt so lange von einer Chlorkalklösung hinzu, bis sämmtliche arsenige Säure oxydirt ist, so kann man aus der zugesetzten Menge des Chlorkalks den Chlorgehalt desselben berechnen. Den Punkt, wann alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist, erkennt man an zugesetzter Indigolösung, die sofort entfärbt wird, wenn das Chlor die sämmtliche arsenige Säure oxydirt hat und dann auf den Indigo einwirkt. Die Bereitung der arsenigen Säure-Lösung geschieht in der Weise, dass man 13,94 Grm. reine arsenige Säure in wenig Kalilauge auflöst, die Lösung mit Salzsäure sauer macht und auf einen Liter (= 1000 C.C.) verdünnt. 1 Kubikcenti-

meter dieser Lösung enthält 0,01396 Grms. arseniger Säure, entspricht also 0,01 Grms. Chlor *.

Um mit dieser Lösung den Chlor-Gehalt des Bleichkalks festzustellen, nimmt man, um eine Durchschnittszahl zu erhalten, aus verschiedenen Stellen des Behälters Proben, wiegt davon 10 Grms. ab, bringt sie in eine Porzellanreibschale mit Ausguss und zerreibt den Chlorkalk, damit alle Theile extrahirt werden, mit Wasser, decantirt und wiederholt das Reiben mit Wasser mehrere Male. Die abgegossenen Flüssigkeiten werden in dem Literkolben A, Fig. 100 vereinigt, der Kolben bis zur Marke mit Wasser angefüllt, ein gut schliessender Stöpsel aufgesetzt und umgeschüttelt. Man bringt dann in ein Glasgefäss (Fig. 101) 10 CC. (= 0,1394 Grms. AsO^3, entsprechend 0,1 Grms. Cl) der arsenigen Säure-Lösung. Die letztere befindet sich in der Flasche C, Fig. 102 und wird mittelst der Pipette D, welche 10 CC. fasst in der Weise umgefüllt, dass man bei d den Finger aufdrückt, die Pipette heraushebt, durch vorsichtiges Abnehmen des Fingers die Flüssigkeit bis zur Marke abfliessen lässt, dann den Finger wieder aufdrückt, die Pipette über das Gefäss B, Fig. 101 hält, den Finger abnimmt und die Flüssigkeit ausfliessen lässt, welche man dann mit dem Zehnfachen Wassers verdünnt. Hierauf füllt man mit der wie oben beschrieben bereiteten Lösung des Chlorkalks, die man vorher noch einmal umschüttelt, die Bürette E an. Diese Bürette fasst 50—100 CC. und ist in $^1/_{10}$ CC. eingetheilt. Aus derselben lässt man zu der in dem Glase B, Fig. 101 mit einem Tropfen Indigotinctur versetzten Lösung der arsenigen Säure von der Chlorkalklösung so lange zutropfen, bis der Indigo anfängt sich zu entfärben. Während des Zutropfens wird mit einem Glasstabe fortwährend umgerührt.

Fig. 100.

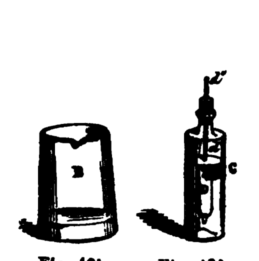


Fig. 101. Fig. 102. Fig. 103.

Hat man z. B. 30 CC. Chlorkalklösung verbraucht, so haben diese mit andern Worten hingereicht, um die arsenige Säure, die in den 10 CC. gelöst war, zu Arsensäure zu oxydiren. Dieselbe betrug aber 0,1394 Grms. und verlangte zur Oxydation 0,1 Grms. Chlor. Die 30 CC. Chlorkalklösung enthielten 0,30 Grms. festen Chlorkalk (es wurden ja 10

* Da die käufliche arsenige Säure gewöhnlich unrein ist, stellt man nach PAYEN den Titre derselben dadurch, dass man $^1/_4$ Liter Chlorgas durch Wasser absorbiren lässt und mit dieser Lösung die Lösung der arsenigen Säure stellt.

Grms. in 1000 CC. = 1 Liter gelöst), demnach berechnet sich der Procentgehalt an wirksamem Chlor nach der Proportion:

$$0{,}30 : 0{,}1 = 100 : x$$

$$x = 33{,}33.$$

Darnach enthält dieser Chlorkalk 33,33 p. C. wirksames Chlor.

PENOT-MOHR'sche Methode. Sie beruht darauf, dass man ein gemessenes Volumen der Chlorkalklösung mit einem Ueberschuss von alkalischer arsenigen Säure-Lösung versetzt und den Ueberschuss der arsenigen Säure dadurch bestimmt, dass man etwas Stärkekleister zusetzt und mittelst einer Jodlösung von bekanntem Gehalt so lange zutitrirt, bis der Kleister durch freies Jod blau gefärbt wird, was erst dann eintritt, wenn alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist. Es sind dazu die folgenden Lösungen nothwendig:

1. Chlorkalklösung, wie oben bereitet.

2. Lösung von arseniger Säure. Sie wird dadurch bereitet, dass man 4,436 Grms. reinster arseniger Säure mittelst 25 Grms. krystallisirten kohlensauren Natrons in Wasser auflöst und auf 1 Liter verdünnt. 1 C.C. dieser Lösung enthält 0,004436 Grms. arseniger Säure und entspricht 1 C.C. Chlorgas. Die Lösung des arsenigsauren Natrons muss in kleinen, vollgefüllten Flaschen mit gutschliessenden Stopfen aufbewahrt werden, da sie sonst mit dem Sauerstoff der Luft arsensaures Natron bildet.

3. Jodlösung. 11,38 Grms. getrocknetes Jod werden in möglichst wenig reiner Jodkaliumlösung aufgelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Da das Jod bei Gegenwart von Wasser die arsenige Säure ebenso oxydirt wie Chlor, so entsprechen also 2 Atome Jod (254) 1 Molekül (alt. Atomgew.) arseniger Säure (99), oder 4,436 Grms. arseniger Säure entsprechen 11,38 Grms. Jod (99 : 254 = 4,436 : 11,38), oder endlich 1 C.C. der Lösung der arsenigen Säure 1 C.C. der Jodlösung. Zur Prüfung der Jodlösung werden 10 C.C. der arsenigen Säure-Lösung mittelst Pipette in ein Becherglas gebracht, mit Wasser verdünnt, etwas Stärkekleister zugesetzt und aus einer MOHR'schen Bürette so lange von der Jodlösung zutitrirt, bis Bläuung eintritt. Es müssen genau 10 C.C. der Jodlösung verbraucht sein; ist dies nicht der Fall, so muss die entsprechende Correctur bei der Ausrechnung angebracht werden.

4. Der Stärkekleister muss sehr verdünnt sein und jeden Tag frisch bereitet werden.

Die Ausführung des Versuchs geschieht dann einfach in der Weise, dass man 50 C.C. der nach der oben angegebenen Methode bereiteten Chlorkalklösung herauspipettirt, einen Ueberschuss von arseniger Säure-Lösung zutitrirt, etwas Stärkekleister zusetzt und dann so lange von

der Jodlösung zutitrirt, bis Bläuung eintritt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Jodlösung wird dann von der Anzahl der Cubikcentimeter der zugesetzten arsenigen Säure-Lösung abgezogen. Die Differenz giebt die Anzahl der Cubikcentimeter der arsenigen Säure-Lösung an, die durch das Chlor des Chlorkalks oxydirt wurde. Beträgt diese Differenz z. B. 45 C.C., so entsprechen diese 45 C.C. Chlorgas (denn 1 C.C. der arsenigen Säure-Lösung entspricht 1 C.C. Chlorgas). Die angewandten 50 C.C. enthalten 0,5 Grms. festen Chlorkalk, dieser also 45 C.C. verwerthbares Chlorgas. Demnach enthalten 1000 Grms. = 1 Kilogramm Chlorkalk 90000 C.C. = 90 Liter Chlorgas, d. h. der Chlorkalk zeigt 90°.

Die chlorometrischen Grade geben die Anzahl der Liter Chlorgas an, die in 1 Kilogramm Bleichkalk enthalten sind. Multiplicirt man die chlorometrischen Grade mit 3,178 (Gewicht von 1 Liter Chlorgas in Grms.) und dividirt durch 10, so erhält man die Gewichtsprozente. Dividirt man dagegen die Gewichtsprozente mit 0,3178, so erhält man die chlorometrischen Grade.

9. Braunsteinproben.

Der Braunstein des Handels ist niemals reines Mangansuperoxyd, er enthält vielmehr neben niedrigeren Oxydationsstufen des Mangans eine Reihe von Beimengungen, die je nach ihrer Menge den Werth des Braunsteins mehr oder weniger erniedrigen. Da jedoch nur das Mangansuperoxyd im Braunstein mit Salzsäure Chlor entwickelt, so wird der Werth desselben nach dem Gehalt an Mangansuperoxyd beurtheilt. Zur Bestimmung des Braunsteingehalts giebt es eine Reihe sicherer Methoden. In Folgendem soll nur die Methode beschrieben werden, die darauf beruht, dass man aus einer abgewogenen Menge Braunstein und überschüssiger Salzsäure das Chlor entwickelt, dieses in verdünnter Natronlauge auffängt und dann die Chlormenge nach einer der im vorigen Kapitel beschriebenen Methoden durch Titration feststellt.

Man wägt 4,35 Grms. des feingepulverten Braunsteins ab und bringt sie in ein Glaskölbchen, in welchem sie mit 15—20 C.C. concentrirter Salzsäure übergossen werden. So rasch als möglich verschliesst man hierauf das Kölbchen, damit kein Chlor entweicht, mit einem Gummistöpsel, durch dessen Durchbohrung ein Glasrohr geht, das zuerst senkrecht in die Höhe steigt, dann aber in einem Winkel von 45° etwa sich nach abwärts neigt. Das Ende dieser Röhre wird in den nach aufwärts stehenden Hals einer umgekehrt aufgestellten Retorte geschoben, bis es an der Wandung des Retortengefässes, das nach oben gerichtet ist, anstösst. Diese Retorte ist zu ungefähr 4/5 mit verdünnter

Natronlauge so angefüllt, dass sich in dem eigentlichen Retortengefäss keine Luft mehr befindet. Man erwärmt gelinde, das gebildete Chlorgas entweicht aus dem Kölbchen und wird durch die Natronlauge absorbirt. Man erhitzt schliesslich zum Kochen und setzt dies so lange fort, bis kein Chlorgas mehr entwickelt wird, was man an dem eigenthümlichen Geräusch der sich verdichtenden reinen Salzsäure beurtheilen kann. Ist dieser Punkt eingetreten, so spült man den Inhalt der Retorte in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke, schüttelt um und bestimmt den Chlorgehalt in je 10 C.C. nach der Methode von Gay-Lusac oder von Penot-Mohr.

Da das Aequivalentgewicht des Mangansuperoxyds (27,5 + 16) 43,5 ist und 4,35 Grms. angewandt wurden, so könnten daraus, wenn er aus reinem Mangansuperoxyd bestünde, 3,5 Grms. Chlor entwickelt werden, und es müssten 10 C.C. der Gay-Lusac'schen arsenigen Säure-Lösung durch je 10 C.C. der erhaltenen chlorhaltigen Flüssigkeit gesättigt werden, ist weniger Chlor entwickelt, so gebraucht man mehr von der chlorhaltigen Lauge. Braucht man z. B. 14 C.C., um 10 C.C. der Gay-Lusac'schen arsenigen Säure vollständig zu oxydiren, so berechnet sich der Gehalt des angewandten Braunsteins an Mangansuperoxyd nach der Proportion:

$$14 : 10 = 100 : x$$
$$x = 71{,}43.$$

Der Braunstein enthielte demnach 71,43 reines Mangansuperoxyd, welches bei der Chlordarstellung wirksam wäre.

Statt in verdünnter Natronlauge kann man das Chlor auch in einer abgemessenen Menge der arsenigsauren Natronlösung von Penot (siehe vorhergehendes Kapitel) auffangen und die nicht oxydirte arsenige Säure mittelst Jod und Stärkekleister zurücktitriren.

Bestimmung der Salzsäuremenge, welche zur völligen Zersetzung des Braunsteins nothwendig ist. Der Werth des Braunsteins hängt nicht blos ab von der Menge des Chlors, welche er mit Salzsäure entwickelt, sondern auch von der Menge der Salzsäure, die zu seiner völligen Zersetzung nöthig ist. Reines Mangansuperoxyd macht aus der Salzsäure die Hälfte des Chlors frei, der Braunstein enthält aber ausser Mangansuperoxyd noch Verunreinigungen, die Salzsäure zersetzen und nur weniger Chlor oder gar kein Chlor daraus frei machen. Manganoxyd z. B. zersetzt sich mit der Salzsäure nach der Gleichung:

$$Mn^2O^3 + 3HCl = 2MnCl + 3HO + Cl$$

oder: $Mn^2O^3 + 6HCl = 2MnCl^2 + 3H^2O + 2Cl$

macht also aus derselben nur den dritten Theil des Chlors frei, während Manganoxydul ($MnO + HCl = MnCl + HO$) gar kein Chlor frei-

macht und dennoch Salzsäure verbraucht. Ausserdem sind dem Braunstein meist noch andere Oxyde beigemischt, die wie z. B. das Eisenoxyd mit Salzsäure ebenfalls kein Chlor geben. Die unangenehmsten Begleiter des Braunsteins sind aber die kohlensauren Salze, wie kohlensaurer Kalk und kohlensaurer Baryt, die Salzsäure abstumpfen und statt Chlor Kohlensäure frei machen, welche in den Chlorkalkkammern mit einem Theil des Kalkes kohlensauren Kalk bildet, der der Einwirkung des Chlors entgeht. Man hat auf diese Weise nicht blos einen Verlust an Salzsäure, sondern auch an Kalk.

Nach Fresenius bestimmt man die Menge der zur völligen Zersetzung des Braunsteins nöthigen Menge Salzsäure auf folgende Weise.

Man bestimme den Gehalt einer starken Salzsäure (spec. Gewicht = 1,10) durch Titration mit Kupferoxydammoniak, wozu man jedoch auch Normal-Kalilösung verwenden kann (siehe weiter unten „Alkalimetrie"), bringe 10 C.C. davon in ein kleines Kölbchen, in welchem sich schon 1 Grm. des feingepulverten zu untersuchenden Braunsteins befindet, verschliesse es mit einem Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung eine etwa 3′ lange Glasröhre sitzt, erwärme zuerst ganz gelinde, dann aber stärker, um das gelöste Chlor zu verjagen und lasse wieder erkalten. Den erkalteten Inhalt des Kölbchens verdünnt man mit Wasser und bestimmt die Menge der nicht abgestumpften Säure wieder durch Titration mit Kupferoxydammoniak oder Normal-Kalilösung.

10. Anwendung.

Das Chlor und der Chlorkalk werden hauptsächlich angewendet zum Bleichen der Stoffe aus vegetabilischer Faser, also von Baumwolle, Hanf, Leinen, ferner des Papierbrei's in den Papierfabriken, zum Wegbeizen gewisser Farbstoffe auf gefärbten Zeugen zur Herstellung von Mustern; zur Fabrikation der Doppeltverbindung des Chlornatrium-Chloraluminiums bei der Aluminiumfabrikation, des chlorsauren Kali's; bei der Gewinnung des Jods, des Chloroforms, des rothen Blutlaugemalzes und des Goldes aus gewissen Rückständen; zur Bestimmung des Indigo's und zu quantitativen Bestimmungen in chemischen Laboratorien; zur Desinfection, zur Entfuselung des Branntweins etc.

Die Verwerthung der Rückstände, die bei der Chlorbereitung abfallen, ist weiter oben (S. 309) besprochen.

Chlorsaures Kali.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften. 2. Darstellung. 3. Prüfung. 4. Anwendung.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das chlorsaure Kali ist ein wasserfreies Salz und hat die Zusammensetzung

$$KO, ClO^5 \text{ oder } \left.\begin{matrix} ClO^2 \\ K \end{matrix}\right\} O.$$

Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich. Der verschiedene Grad der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Temperatur	gelöstes chlorsaur. Kali	Temperatur	gelöstes chlorsaur. Kali
0	3,33	35,02	12,05
13,32	5,60	49,08	18,96
15,37	6,03	74,89	35,40
24,43	8,44	104,78	60,24

Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Form von perlmutterglänzenden Krystallblättchen, besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst ohne sich zu zersetzen, stärker erhitzt, bildet es zuerst Chlorkalium (KCl) und überchlorsaures Kali (KO, ClO7) dann zersetzt es sich unter Abgabe seines sämmtlichen Sauerstoffs nach der Gleichung:

$$KO, ClO^5 = KCl + 6O$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} ClO^2 \\ K \end{matrix}\right\} O = KCl + 3O.$$

Dem Gewicht nach zerfällt es dabei in 39,18 p. C. Sauerstoff und 60,82 Chlorkalium.

Eine der wichtigsten Eigenschaften des chlorsauren Kali's ist seine äusserst energisch oxydirende Wirkung, die so stark werden kann, dass, wenn man dasselbe mit leicht verbrennlichen Stoffen wie Schwefel, Kohle, Phosphor mischt und die Gemische entzündet, erwärmt oder blos reibt, Explosionen der heftigsten Art entstehen. Man muss desshalb beim Arbeiten mit chlorsaurem Kali sehr vorsichtig sein, darf es z. B. niemals mit leicht verbrennlichen Stoffen zusammen pulvern oder erwärmen.

2. Darstellung des chlorsauren Kali's.

Man kann das chlorsaure Kali darstellen durch Einleiten von Chlorgas in eine concentrirte Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kali (Pottasche). Folgende Gleichung erläutert die Entstehungsweise:

$$6KO, CO^2 + 6Cl = 5KCl + KO, ClO^5 + 6CO^2$$

oder:

$$3\left.\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 6Cl = 5KCl + \left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\}O + 3CO^2$$

Der Apparat, dessen man sich dabei bedient, besteht aus dem Chlorentwickler (siehe Fig. 95, S. 307) und den Absorptionsgefässen. Die letzteren enthalten die Lösung der Pottasche und sind nach Art der Absorptionsflaschen für schweflige Säure Fig. 62, S. 234 eingerichtet: 2—4 Ballons, welche miteinander durch Röhren communiciren und in welche das Chlor von dem Chlorentwickler eingeleitet wird. Zwischen letzterem und den Absorptionsgefässen befindet sich eine Waschvorrichtung. In dem ersten Ballon, der die Pottaschenlösung enthält, bildet sich zu Anfang der Einwirkung des Chlors unterchlorigsaures Kali, Chlorkalium und doppeltkohlensaures Kali, und wenn man in diesem Stadium die Chlorentwicklung unterbricht und den Ballon etwas abkühlt, so krystallisirt der grösste Theil des Chlorkaliums heraus, von welchem man die Flüssigkeit durch Decantiren trennen kann. In die Lösung wird dann von Neuem Chlorgas eingeleitet, worauf sich das chlorsaure Kali bildet. Die Flüssigkeit ist sehr bald mit letzterem gesättigt und in dem Maasse als sich durch weiteres Einleiten von Chlor noch mehr bildet, scheidet sich das chlorsaure Kali krystallinisch ab. Das auf diese Weise dargestellte chlorsaure Kali wird abfiltrirt mit wenig kaltem Wasser zur Lösung des Chlorkaliums gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dieser Methode wird, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, nur der sechste Theil des angewandten Kali's in chlorsaures Kali übergeführt, die anderen $^5/_6$ gehen zwar nicht verloren, gehen aber in das weit werthlosere Chlorkalium über.

Um sämmtliches Kali in chlorsaures Kali überzuführen, ersetzt man einen Theil des Kali's durch Kalk. Dann verläuft folgende Reaction:

$$KO, HO + 5CaO, HO + 6Cl = 5CaCl + 6HO + KO, ClO^5$$

oder:

$$2KHO + 5CaH^2O^2 + 12Cl = 5CaCl^2 + 2\left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\}O + 6H^2O.$$

Hiebei wird sämmtliches Kali in chlorsaures Kali übergeführt. In der Mutterlauge hat man statt Chlorkalium Chlorcalcium.

Statt in ein Gemisch von Aetzkali und Kalkhydrat Chlor einzuleiten, kann man sich durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch zuerst eine Lauge von chlorsaurem Kalk herstellen und aus dieser durch Zusatz von Chlorkalium chlorsaures Kali ausfällen. Der Apparat, dessen man sich dazu bedient, besteht aus einem Chlorentwickler sammt Waschgefäss und dem Absorptionsapparat; letzterer aus einem oder mehreren hintereinander angebrachten Behältern mit Bleifütterung und mit Rührvorrichtungen, welche bezwecken, das Chlor möglichst mit der Kalkmilch in Berührung zu bringen. Die Kalkmilch wird aus 1500 Thln. Wasser und 300 Thln. gebranntem Kalk bereitet und durch dieselbe in den Absorptionsgefässen so lange Chlorgas hindurchgeleitet, als noch Absorption stattfindet. Die Temperatur der Flüssigkeit, die zu Anfang 60° beträgt, steigt in Folge der Einwirkung des Chlors sehr bald auf 95°, wobei die Bildung des chlorsauren Kali's und Chlorcalciums vor sich geht. Aus dem Absorptionsgefäss lässt man die gesättigte Lauge in hohe Gefässe ausfliessen und in denselben sich klären. Aus den Klärgefässen zieht man sie dann mittelst Heber in Abdampfpfannen, in welchen sie eingedampft und, wenn sie das spec. Gewicht 1,180 erlangt hat, mit etwa 154 Thln. Chlorkalium versetzt wird. Es wird dann noch weiter, auf das spec. Gewicht 1,280 eingedampft, zur Krystallisation stehen gelassen, die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, letztere noch einmal concentrirt und zur Krystallisation gebracht. In seltenen Fällen wird noch eine dritte Krystallisation erzeugt. Die erste Krystallisation wird einmal, die zweite gewöhnlich zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, um sie vollständig von dem Chlorcalcium zu befreien. Die Mutterlaugen werden auf Chlorcalcium verarbeitet.

3. Prüfung.

Das chlorsaure Kali darf beim Erhitzen nicht decrepitiren, d. h. es darf keine Mutterlauge einschliessen, es darf in verdünnter Lösung weder mit salpetersaurer Silberoxydlösung eine Reaction auf Chlor, noch auch mit salpetersaurer Barytlösung eine Reaction auf Schwefelsäure zeigen. Bei stärkerem Erhitzen muss es sich unter stetigem, nicht zu heftigem Aufbrausen zersetzen und darf der Rückstand nur 60—70 p. C. betragen. Beträgt der Rückstand mehr, so ist es entweder mit Chlorkalium oder einem anderen Salz verunreinigt. 3,78 Grms. müssen 1 Liter Sauerstoffgas bei 0° und 760^{mm} Druck liefern.

4. Anwendung.

Lange Zeit wurden Versuche angestellt, das chlorsaure Kali zur Fabrikation eines stark wirkenden Schiesspulvers zu ver-

wenden. Dieses Pulver zeigte aber zwei Nachtheile: 1) explodirte es schon bei zufälligen etwas stärkeren Reibungen, wie ja dasselbe auch schon durch Zerreiben in einer Reibschale zum Verpuffen gebracht werden kann; 2) war seine Zersetzung so plötzlich und verliefen die Explosionen so rasch und heftig, dass die Geschützrohre gesprengt wurden. Man glaubte diese Nachtheile dadurch beseitigen zu können, dass man dem Pulver eine beträchtliche Menge Salpeter beimischte, aber auch dann waren die Explosionen noch zu heftig, so dass man gezwungen war, wieder zu dem gewöhnlichen Schiesspulver zurückzukehren.

Das chlorsaure Kali wird ferner verwendet zur Herstellung von Zündhütchen, Zündern für die Artillerie etc.

In Folgendem ist die Zusammensetzung zweier derartiger Mischungen gegeben:

Chlorsaures Kali . .	27,5—26
Knallquecksilber . .	12,3—13
Salpeter	30,7—30
Schwefel	16,3—17
Glaspulver	11,2—14
Leim oder Gummi .	1,0—1

Die Ladung eines kupfernen, 78 Milligramm schweren Zündhütchens beträgt 25 Milligramm, so dass ein Kilogramm Zündmasse für 40000 Zündhütchen ausreicht. Die Zündhütchen für Jagdgewehre enthalten blos 15—20 Milligr. Zündmasse. Das Gemenge wird nur in feuchtem Zustand verarbeitet und erst in den Kapseln getrocknet.

Früher wurde eine immer steigende Menge chlorsauren Kali's zur Herstellung der sogenannten chemischen Zündhölzchen verwendet, welche sich dadurch entzünden, dass man sie in concentrirte Schwefelsäure eintaucht. Die Zündmasse derselben besteht aus einem Gemisch gleicher Theile chlorsauren Kali's und Schwefels mit wenig Licopodium oder Harz und Zinnober. Dieses Gemisch wurde auf die Köpfe der Hölzchen, die vorher mit einem Schwefelüberzug versehen waren, mittelst Gummi befestigt. Wenn man dieselben gegen Asbest, der mit englischer Schwefelsäure getränkt war, andrückte, entzündete sich zuerst die Zündmasse, durch diese der Schwefel und durch diesen das Holz. Diese chemischen Zündhölzchen sind übrigens allgemein durch die Phosphorzündhölzchen (siehe weiter unten) verdrängt.

Eine beträchtliche Menge chlorsauren Kali's wird in der Feuerwerkerei und neuerdings zu phosphorfreien Streichhölzchen verwendet.

Nicht unbedeutend ist der Verbrauch des chlorsauren Kali's in den Zeugdruckereien, wo es zur Herstellung gewisser Farbennüancen ver-

wendet wird. Zu dem Zwecke mischt man die aufzudruckende Farbe mit einigen Procenten chlorsauren Kali's und setzt die Zeuge, nachdem sie bedruckt sind, zur Fixirung der Farbe einem Dampfdruck von 3—4 Atmosphären aus. Dabei zersetzt sich das chlorsaure Kali bei Gegenwart organischer Stoffe und wirkt oxydirend oder zerstörend auf den Farbstoff ein, wodurch dieser gewisse Veränderungen erleidet. Die Art der Letzteren wird durch kleine Proben ermittelt.

Auch in chemischen Laboratorien wird das chlorsaure Kali vielfach angewendet: zur Darstellung des Sauerstoffgases, der Chamäleonlösung, bei der Fuchs'schen Eisenprobe, der Oxydation der organischen Substanz bei Nachweisung der Gifte in thierischen Theilen, in Speisen etc., sowie bei der Oxydation der Schwefelmetalle etc.

Salzsäure.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften. 3. Darstellung 4. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Die Darstellung der reinen wässrigen Salzsäure wurde zuerst von BASILIUS VALENTINUS im 15. Jahrhundert beschrieben. Schon früher kannte man ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure, das Königswasser, dessen Darstellung der arabische Chemiker GEBER im 8. Jahrhundert beschreibt. Sie hiess in früheren Zeiten allgemein Salzgeist (spiritus salis), eine Benennung, die in seltenen Fällen auch jetzt noch gebraucht wird. Später hiess sie Acidum muriaticum und ihre neueste Benennung ist Chlorwasserstoffsäure oder Acidum hydrochloratum. Nachdem die verschiedensten Ansichten über die Zusammensetzung derselben aufgestellt worden waren, erkannte DAVY im Jahr 1810 ihre wahre Constitution.

2. Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die Salzsäure kommt in der Natur in den Exhalationen gewisser Vulkane vor, von wo sie in die vulkanischen Gewässer gelangt. Ausserdem ist in dem Magensafte der Thiere immer eine geringe Menge von Salzsäure enthalten.

Sie besteht aus 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff, hat also die Formel HCl. In wasserfreiem Zustand ist sie ein farbloses Gas, das einen stechendeu Geruch besitzt und an der Luft dicke, weisse Nebel bildet. Das specifische Gewicht des Chlorwasserstoffgases ist = 1,255. Unter einem Druck von 30—40 Atmosphären, oder durch Abkühlung auf — 50° C. verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit. Es gehört zu den im Wasser am leichtesten löslichen Gasen. Bei 0° und normalem Luftdruck löst das Wasser das 500fache, bei + 15° das 475fache seines Volumens an salzsaurem Gas auf. Erhitzt man das mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Wasser zum Sieden, so gibt es einen grossen Theil ab, ein Theil bleibt aber zurück und kann mit

dem Wasser destillirt werden. Der Siedepunkt dieser Säure liegt bei 110° C., der Säuregehalt beträgt 20 p. C.

Die **Salzsäure des Handels** ist eine Lösung von salzsaurem Gas in Wasser und da das specifische Gewicht einer derartigen Lösung steigt mit dem Gehalt an reinem Gas, so kann man die Stärke der käuflichen Salzsäure leicht und ziemlich genau nach ihrem specifischen Gewichte beurtheilen. In Folgendem ist ein Auszug aus der Tabelle von Ure über den Gehalt der wässrigen Salzsäure an salzsaurem Gas und Chlor gegeben:

Tabelle von Ure.

Spec. Gew.	Salzsäure in p. C.	Chlor in p. C.	Spec. Gew.	Salzsäure in p. C.	Chlor in p. C.
1,200	40,78	39,67	1,100	20,39	19,84
1,191	38,74	37,69	1,090	18,35	17,85
1,182	36,70	35,71	1,080	16,31	15,87
1,172	34,66	33,72	1,070	14,27	13,89
1,162	32,62	31,75	1,060	12,23	11,90
1,151	30,58	29,76	1,050	10,19	9,92
1,141	28,54	27,77	1,040	8,15	7,93
1,131	26,51	25,79	1,030	6,12	5,95
1,121	24,47	23,81	1,020	4,08	3,97
1,110	22,43	21,82	1,010	2,04	1,98

Meistens wird die Stärke einer Salzsäure in Graden von Baumé oder Twaddle ausgedrückt. Folgende Tabelle dient zur Reduction dieser Grade auf den Gehalt an salzsaurem Gas:

Grade: Baumé	Grade: Twaddle	Salzsäure in p. C.	Grade: Baumé	Grade: Twaddle	Salzsäure in p. C.
26	42	42,85	14,5	20	20,20
25	40	40,80	12	18	18,18
24	38	38,88	11	16	16,16
23	36	36,36	10	14	14,14
22	34	34,34	9	12	12,12
21	32	32,32	8	10	10,10
20	30	30,30	6	8	8,08
19	28	28,28	5	6	6,06
18	26	26,26	3	4	4,04
17	24	24,24	2	2	2,02
15,5	22	22,22			

Die käufliche Salzsäure ist in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit, die in concentrirtem Zustande an feuchter Luft dicke Nebel ausstösst. Sinkt die Concentration auf 20 p. C. reiner Säure, so raucht sie nicht mehr. Die rohe Salzsäure des Handels ist von einem Gehalt an Eisenchlorid meist gelb gefärbt. Ausserdem enthält sie häufig Chlor, schweflige Säure, Schwefelsäure, Chlornatrium und schwefelsaures Natron. Wird arsenhaltige Schwefelsäure zu ihrer Darstellung verwendet, so geht der Arsengehalt der Schwefelsäure in die Salzsäure über und es gehört desshalb arsenhaltige Salzsäure, seitdem ein grosser Theil der Schwefelsäure aus Kiesen gewonnen wird, durchaus nicht mehr zu den Seltenheiten. Auch Selen findet sich hie und da in der käuflichen Salzsäure.

3. Darstellung.

Man stellt die Salzsäure allgemein dar durch Erhitzen aequivalenter Mengen von Kochsalz und Schwefelsäure. Dabei bildet sich zuerst saures schwefelsaures Natron und Salzsäure nach der Gleichung:

$$2(SO^3, HO) + NaCl = (NaO, SO^3 + SO^3, HO) + HCl$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + NaCl = \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Na.H \end{matrix}\right\} O^2 + HCl.$$

Erhitzt man nach Verlauf dieses Processes stärker, so zersetzt das saure schwefelsaure Natron ein weiteres Molekül Kochsalz nach der Gleichung:

$$(NaO, SO^3 + SO^3, HO) + NaCl = 2(NaO, SO^3) + HCl$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ Na.H \end{matrix}\right\} O^2 + NaCl = \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + HCl.$$

Demgemäss nimmt man bei der Darstellung der Salzsäure auf 58,5 (Aequivalentgewicht des NaCl) Thle. Kochsalz 49 (Aequivalentgewicht der SO^3, HO) Thle. concentrirte Schwefelsäure. Da letztere jedoch immer etwas mehr als 1 Aequivalent Wasser enthält, so nimmt man dem entsprechend mehr davon.

Zur Darstellung wässriger Salzsäure im Kleinen übergiesst man 5 Thle. Kochsalz mit 10 Thln. einer Schwefelsäure, welche auf 9 Thle. conc. Schwefelsäure 1 Thl. Wasser enthält, verschliesst mittelst Kautschukstopfens mit Entbindungsrohr und lässt, damit möglichst vollständige Mischung eintritt, 24 Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit erwärmt man die Mischung zuerst gelinde, dann stärker und leitet das sich entwickelnde Gas, um es von mitgerissener Schwefelsäure zu befreien, durch eine WOULF'sche Waschflasche mit wenig Wasser und von da in eine Flasche, welche das Wasser zur Absorption des Chlorwasserstoffgases enthält.

Will man gasförmige Chlorwasserstoffsäure darstellen, so leitet man das Gas aus dem Entwicklungsgefäss zur Befreiung von Wasser durch eine mit conc. Schwefelsäure gefüllte WOULF'sche Flasche und fängt, da sich das Gas in Wasser löst, über Quecksilber auf.

Die Darstellung der Salzsäure im Grossen geschieht fast ausschliesslich zugleich mit der Bereitung des Glaubersalzes. Es wird diese jetzt fast allein übliche Darstellung im Grossen erst unter dem Artikel Glaubersalz weiter unten beschrieben werden.

Reinigung der rohen Salzsäure. Zur Gewinnung einer reinen Salzsäure aus der rohen kann man letztere entweder direct destilliren und die entweichenden Dämpfe in Wasser auffangen, oder man verdünnt die rohe Säure auf das spec. Gewicht 1,12 und destillirt ab. In beiden Fällen beseitigt man das zuerst übergegangene Destillat, da es das Chlor oder die schweflige Säure enthält und lässt einen Rest in der Retorte, weil mit den letzten Resten Eisenchlorid mit übergeht.

P. W HOFMANN stellt reine Salzsäure dadurch dar, dass er ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel bis auf $^1/_3$ seines Volumens mit roher Salzsäure füllt und dann durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsäure von 1,848 spec. Gewicht hinzufliessen lässt. Es entweicht sofort Salzsäuregas, das in einer WOULF'schen Flasche gewaschen und in einem Gefäss mit destillirtem Wasser absorbirt wird. Die Salzsäureentwicklung ist sehr regelmässig und von geringer Wärmeentwicklung begleitet und hört erst dann auf, wenn die Schwefelsäure das spec. Gewicht 1,566 erreicht hat. Die restirende Schwefelsäure enthält nur noch 0,32 p. C. Salzsäure und kann concentrirt, oder auf schwefelsaures Natron verarbeitet werden. Der Preis einer nach dieser Methode gereinigten Säure beträgt nur $2^1/_2$ Frcs. für 100 Kilogramm mehr, als der der rohen Salzsäure.

Zur Befreiung der Salzsäure von Arsen schlägt BETTENDORF vor, die rohe Salzsäure mit etwas rauchender Zinnchlorürlösung zu versetzen, den Niederschlag nach 24 Stunden abzufiltriren und die Salzsäure aus einer Retorte zu destilliren. Das erste Zehntel des Destillates wird verworfen, der Rest fast bis zur Trockne destillirt. Bei dieser Operation wird neben dem Arsen auch das Chlor aus der Säure entfernt.

4. Anwendung der Salzsäure.

Die unreine Salzsäure, welche bei der Darstellung sich in den ersten Bombonnes findet, wird gewöhnlich zur Darstellung des Chlors und der unterchlorigsauren Salze, namentlich des Bleichkalks und der JAVELLE'schen Lauge verwendet; ferner zur Gewinnung des Chlorzinks. Zur Bereitung dieses letzteren übergiesst man Zinkreste oder mit metalli-

schem Zink verunreinigtes Zinkoxyd, welches bei der Bereitung des Zinkweiss abfällt, mit roher Salzsäure und lässt in der Kälte so lange stehen, bis die Säure abgesättigt ist. Das auf diese Weise erhaltene Chlorzink wird zur Conservirung des Holzes, zur Desinfection von Cadavern etc. verwendet.

Die etwas reinere Säure dient zur Bereitung folgender Präparate: Königswasser, welches als Lösungsmittel für Gold, Platin, gewisse Legirungen, Mineralien etc. verwendet wird; Zinnchlorür (Zinnsalz), Chlor-Antimon, Chlorzinn, Salmiak, zur Darstellung des Knochenleims aus Knochen, des weichen, durchsichtigen Elfenbeins, welches zu Sonden und verschiedenen elastischen chirurgischen Instrumenten verarbeitet wird; zur Zersetzung der Kalkseife, die sich beim Bauchen der mit Fett imprägnirten Gewebe aus Baumwolle, Leinen etc. bildet; in der Bleicherei statt Schwefelsäure, zur Ueberführung des nicht gährungsfähigen Rohrzuckers in gährungsfähigen Zucker, bei der Melassenspiritus-Fabrikation, zur Wiederbelebung der Knochenkohlen, zur Entwicklung der Kohlensäure bei Darstellung kohlensaurer Wässer und doppeltkohlensaurer Salze; zum Reinigen eisenhaltigen Sandes, der zur Glasfabrikation verwendet wird; zur Beseitigung des Kesselsteins in Dampfkesseln, Pfannen etc., zur Bereitung englischer Wichse; bei der Gewinnung des Kupfers u. a. Metalle auf nassem Wege, zum Entfernen der Phosphorsäure aus Eisenerzen, zum Aetzen des Zinks an Löthstellen, bei der Ueberführung des kohlensauren Baryts in schwefelsauren, zum Reinigen der Kohks, zur Herstellung von feuerfestem Thon, zur Regeneration des Schwefels aus Soda-Rückständen; mit Glaubersalz zu Kältemischungen; in chemischen Laboratorien bei einer grossen Zahl von Operationen.

Jod.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen. 3. Eigenschaften. 4. Gewinnung. 5. Prüfung. 6. Anwendung. 7. Jodkalium.

1. Geschichtliches.

Das Jod wurde 1811 von COURTOIS in der Varec-Soda entdeckt, darauf von CLÉMENT und hauptsächlich von GAY-LUSAC näher untersucht, welch letzterer namentlich zuerst ausgesprochen hat, dass das Jod als ein dem Chlor sehr nahe verwandtes Element zu betrachten sei. Auch DAVY stellte Untersuchungen mit demselben an und fand unter Anderem, dass es sich beim Eintragen in Kalilauge zu Jodsäure oxydirt und jodsaures Kali bildet. Die Reaction des Jods mit Stärkmehl, das empfindlichste Reagens einerseits auf Jod, andererseits auf Stärkmehl, wurde von COLIN und GAULTIER DE CLAUBRY zuerst beobachtet.

2. Vorkommen.

Das Jod findet sich nur in chemisch gebundenem Zustand in der Natur, hauptsächlich als Jodkalium und Jodnatrium im Seewasser. Die Menge des Jods, die sich im Seewasser findet, ist übrigens relativ so gering, dass es schwer hält, dasselbe darin nachzuweisen. Aber es wird bei der Vegetation der Strand- und Seepflanzen mit anderen Salzen aus dem Seewasser ausgezogen und darin so concentrirt, dass sich in der Asche dieser Pflanzen beträchtliche Mengen Jods nachweisen lassen. Es sind hauptsächlich die Seealgen und Seetange, welche das Jod durch Assimilation concentriren. Auch die Seethiere nehmen das Jod aus dem Seewasser auf: in den Meerschwämmen, Seekrebsen, Seesternen, vielen Fischen etc. ist Jod nachgewiesen.

Das Jod findet sich ferner in den meisten Salzsoolen, wenn auch nicht in so bedeutender Menge, dass es direct leicht nachzuweisen ist. Es sammelt sich jedoch häufig in den Mutterlaugen gewisser Soolen in solcher Menge an, dass die Nachweisung desselben leichter ist.

In relativ grösserer Menge findet sich das Jod, ebenfalls an Kalium und Natrium gebunden, in gewissen Mineralquellen. So in der Adelheidsquelle in Bayern und in dem Wasser von österreichisch Hall.

Jod ist ferner in einer Reihe von Mineralien nachgewiesen: in einigen Zinkerzen Schlesiens, in einem Silbererze Mexico's, im Phosphorit von Amberg in der Oberpfalz, im Torf und der Steinkohle z. B. in den Steinkohlen von Mons und Anzin, von Comentry etc., die zur Gasfabrikation verwendet werden. Auch im Chilisalpeter sind nicht unbeträchtliche Mengen von Jod, die sich in den Mutterlaugen des Natronsalpeters nachweisen lassen, enthalten.

Die Angaben, nach welchen sich Jod fast überall auf der Erdoberfläche vorfinden soll, z. B. im Regenwasser, jedem Brunnenwasser, in allen Süsswassern und Binnenpflanzen, im Thierkörper, ja sogar in der atmosphärischen Luft, sind zum grössten Theil widerlegt.

3. Eigenschaften.

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und bildet entweder eine compacte Masse mit krystallinischem Bruch oder mehr oder weniger gut ausgebildete Krystallblättchen. Es hat ein metallisches Aussehen, ist von grauer Farbe und undurchsichtig. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° = 4,950, es schmilzt bei 107° und bildet dann eine schwarze Flüssigkeit, die bei 180° siedet und dabei schön violett gefärbte Dämpfe giebt, deren Dichtigkeit = 8,716 ist.

Seine Tension ist bei gewöhnlicher Temperatur so stark, dass es einen sehr penetranten Geruch verbreitet und seine Dämpfe die Stöpsel aus Holz, Kork oder anderen organischen Materialien, mit welchen die Jodflaschen verschlossen sind, stark angreifen. Schon bei 45—50° verdampft es so stark, dass der leere Theil mit Jod gefüllter Gefässe mit violetten Joddämpfen angefüllt wird. Auch siedendes Wasser führt mit seinen Dämpfen beträchtliche Quantitäten von Jod mit sich fort. Trockne Joddämpfe schlagen sich krystallinisch nieder. Ausserdem kann man das Jod aus seinen Lösungen in Jodkalium, Schwefelkohlenstoff u. a. Flüssigkeiten in Krystallen erhalten. Auch das aus alkoholischer Lösung durch Wasser niedergeschlagene Jod erscheint unter dem Mikroscop als ein Conglomerat von kleinen Krystallen. Der Geschmack des Jods ist herbe und scharf. Es wirkt sehr energisch auf den Organismus ein und wird in der Medicin als Aetzmittel benützt. Schon die Dämpfe, welche es bei gewöhnlicher Temperatur abgiebt, greifen die Augenlider und die Schleimhäute energisch an.

In reinem Wasser ist es nur wenig löslich: 1 Thl. Jod braucht zu seiner Lösung 5524 Thle. Wasser, welch letzteres dadurch braun gefärbt erscheint. Leicht löslich ist dagegen das Jod in einer wässrigen Lösung von Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium. Ueberhaupt löst sich das Jod in Wasser, welches Salze enthält, in weit grösserer Menge

auf. So z. B. in Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammoniak. Weitere Lösungsmittel, welche Jod in grösserer Menge auflösen, sind Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Jodäthyl, Chloroform etc. Seine Verwandtschaft zu Sauerstoff ist nur gering; stark dagegen zu Wasserstoff. In seiner Verwandtschaft zu Wasserstoff wird es jedoch von den ihm nahe verwandten Elementen Chlor und Brom noch übertroffen. Es verbindet sich leicht und direct mit Schwefel und Phosphor; mit den Metallen verbindet es sich ebenfalls zu Jodmetallen. In ätzenden Alkalien löst sich das Jod unter Bildung von Jodmetall und jodsaurem Salz.

Zur Erkennung des Jods bedient man sich am besten des frisch bereiteten Stärkekleisters. Letzterer bildet mit den geringsten Mengen freien Jods eine dunkelblaue Verbindung. An andere Stoffe gebundenes Jod zeigt diese Reaction nicht, muss demnach vorerst frei gemacht werden. Es geschieht dies am besten mit wenig rother rauchender Salpetersäure.

Auch mittelst Schwefelkohlenstoff lässt sich das Jod nachweisen: eine jodhaltige Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, giebt das Jod an letzteren ab und er erscheint, nachdem er sich abgesetzt, roth bis violett gefärbt.

Das käufliche Jod ist manchmal mit Kohle, Kohks oder Graphit verfälscht. Derartige Zusätze lassen sich leicht durch Behandlung mit Alkohol, in welchem sich reines Jod vollkommen auflöst, während Kohle etc. zurückbleiben, nachweisen.

4. Gewinnung des Jods, Verarbeitung des Varec und Kelp.

Gewinnung aus Seealgen. Diese Art der Gewinnung des Jods ist in Frankreich und Grossbritannien eingeführt, in welchen Ländern durch Verarbeitung der Asche genannter Pflanzen, die in Frankreich Varec, in England Kelp genannt wird, sehr grosse Massen Jods gewonnen werden.

Die Seealgen oder Tangen wurden in Frankreich an der Küste der Normandie und Bretagne, in Grossbritannien an der schottischen und irischen Küste schon in den frühesten Zeiten gesammelt und entweder direct als Düngemittel benützt oder eingeäschert. Dieses Einäschern wird auch jetzt noch ausgeführt und zwar in folgender Weise: die entweder an den Meeresufern gewachsenen und geschnittenen oder von den Wellen an den Strand geworfenen, getrifteten Tange (letztere sind Kali- und Jod-reicher) werden an der Sonne getrocknet und dann in Gruben soweit verbrannt, dass eine gesinterte Asche zurückbleibt: der Varec, resp. Kelp. Die Zusammensetzung der verschiedenen Varec- und Kelpsorten ist, wie aus den weiter unten (siehe Artikel Soda) ge-

gebenen Analysen hervorgeht, sehr verschieden. Der Gehalt an Jodmetallen schwankt zwischen $^1/_5$ und $2^1/_2$ p. C.

Das Auslaugen dieser Aschen wird in derselben Weise ausgeführt, wie bei der rohen Soda (siehe weiter unten Artikel „Soda"). Die gesinterte, halbglasige Masse wird mittelst grosser Hämmer auf einer eisernen Platte in kleine Stücke zerschlagen und die zerkleinerte Masse mit Wasser ausgelaugt. Die Apparate, deren man sich zum Auslaugen bedient, sind verschieden: an manchen Orten sind es viereckige Eisenkästen mit doppeltem Boden, von welchen der obere Boden durchlöchert ist. Auf den letzteren wird das auszulaugende Rohmaterial gegeben und so viel Wasser zugeleitet, dass das Ganze damit bedeckt ist. Nachdem es einige Stunden damit gestanden hat, wird die Lauge durch einen zwischen den beiden Böden befindlichen Hahn abgelassen und auf einen zweiten mit Kelpstücken gefüllten Kasten derselben Construction gegeben, während das einmal ausgelaugte Material von Neuem mit Wasser oder verdünnter Lauge übergossen wird. Derartige Auslaugebehälter stehen circa 6 nebeneinander und wird der Betrieb so geleitet, dass das frische Wasser zuerst in den Kasten fliesst, in welchem sich die am meisten ausgelaugte Masse befindet, von da in den zweiten mit weniger ausgelaugtem Material, dann in den dritten und so fort bis zu dem sechsten, in welchem es mit ganz frischem Material zusammenkommt. Ist der Kelp oder Varec des ersten Kastens vollständig erschöpft, so wird er von Neuem gefüllt, das frische Wasser in den zweiten Kasten geleitet, von da in den dritten und so fort, vom sechsten aber in den ersten, weil ja jetzt der erste Kasten das frische Rohmaterial enthält. Bei dieser Art des Auslaugens wird der Kelp oder Varec mit möglichst wenig Wasser möglichst vollständig ausgelaugt.

Ein anderes Auslaugesystem besteht aus fünf terrassenartig übereinander stehenden Eisenbehältern, Taf. X, Fig. 5, in welchen an eisernen Stangen je zwei mit zerkleinertem Kelp oder Varec gefüllte Siebkästen hängen. Der am höchsten stehende Behälter A hat doppelte Grösse und vier Siebkästen e e e e. Das Wasser wird oben zugeleitet, macerirt die löslichen Bestandtheile in den ersten Siebkasten, fliesst aus dem ersten durch ein am Boden befindliches Rohr in den obersten Theil des zweiten Kastens, von da in den dritten und so fort, bis es aus dem fünften mit einem specifischen Gewicht von 1,18—1,25 in ein Reservoir F fliesst. Nachdem der Inhalt der ersten Siebkästen hinlänglich ausgelaugt ist, werden diese an den Eisenstangen herausgehoben, zum Abtropfen auf das Gerüst k gestellt und die Siebkästen des zweiten Laugebehälters B in den ersten A, die des dritten C in den zweiten B u. s. w. gehängt, während in den fünften E ein mit frischem Kelp oder Varec

gefülltes Filterkastenpaar gehängt wird. Auf diese Weise kommt ebenfalls das frische Wasser immer mit den am meisten ausgelaugten Massen in Berührung und bewirkt so eine möglichste Erschöpfung des Rohmaterials. Bei Cournerie in Cherbourg wird die Lauge durch gespannten Dampf von 153°, der zwischen die Doppelwände der Kästen geleitet wird, erhitzt.

In den Reservoirs lässt man die Lauge sich klären und schreitet dann zum Verdampfen derselben. Man lässt sie zu diesem Zwecke in ein neben dem Reservoir stehendes System von fünf eisernen Pfannen G H I J K, Taf. X, Fig. 6 fliessen, die so terrassenartig neben einander stehen, dass die Lauge der ersten G sich in die zweite Pfanne H, von hier nach I u. s. f. ergiesst, bis sie endlich in der letzten K anlangt. Die Heizung geschieht mittelst einer einzigen Feuerung, die sich unter der untersten Pfanne befindet und von wo die Feuergase durch Kanäle unter die folgenden Pfannen geleitet werden. In der obersten, von der Feuerung entferntesten Pfanne G ist die Erwärmung die geringste, sie steigt aber schon in der zweiten H, noch mehr in I und so fort. In dem Maasse, als die Lauge erwärmt wird, verdampft das Wasser, sie wird concentrirt und scheidet oft schon in der untersten Pfanne J einen Theil der schwerer löslichen Salze, z. B. schwefelsaures Kali und Kochsalz ab. Damit sich diese Salze nicht auf der direct erhitzten Stelle des Bodens dieser Pfanne ansetzen können, hat sie im Querschnitt Taf. X, Fig. 7 W-Form, wodurch bewirkt wird, dass die niederfallenden Salze von dem aufwärtsgebogenen Boden heruntergleiten und sich seitlich bei l l an einer minder heissen Stelle des Bodens ablagern. Sie werden mittelst eines Sieblöffels herausgeschöpft. Die Lauge lässt man nach einiger Zeit in Krystallisirbecken ablaufen, in welchen sich beim Erkalten eine krystallisirte Salzmasse, vorwiegend aus Chlorkalium mit wenig schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron bestehend, abscheidet. Die Mutterlauge wird noch einmal in eigenen Pfannen concentrirt, die während des Erhitzens sich ausscheidenden Salze, Kochsalz, schwefelsaures Natron etc., mittelst Sieblöffels ausgeschöpft und die Lauge noch einmal in Krystallisirbecken gebracht. Es scheidet sich Chlorkalium ab, von welchem man die Lauge trennt, noch einmal verdampft und krystallisiren lässt. Auch diese Krystallisation liefert Chlorkalium, wenn auch unreineres.

Die in den Filtrirkästen bleibenden Rückstände werden mit Wasser weiter ausgelaugt und die erhaltene Lauge in Pfannen ebenso wie die erste verdampft. Man erhält in der Verdampfpfanne Abscheidung von schwefelsaurem Natron und beim darauffolgenden Krystallisiren

Chlorkalium. Eine Wiederholung dieser Operationen liefert in der Verdampfpfanne Kochsalz, im Krystallisirbecken unreines Chlorkalium.

Die letzten Laugen, die man durch Maceriren der Rückstände erhält und die zwischen 0 und 10° B. zeigen, werden statt reinen Wassers zu neuen Auslaugungen verwendet.

Die während des Verdampfens oder in den Krystallisirbecken abgeschiedenen Salze: Chlorkalium, Kochsalz, schwefelsaures Kali, Glaubersalz und Soda werden getrennt aufgesammelt, durch Waschen oder Umkrystallisiren gereinigt, getrocknet und in den Handel gebracht.

PAYEN schlägt vor, die concentrirte Lauge von Varec in dem Fig. 104 gezeichneten Kessel B B′ zu verdampfen. Derselbe hat Halbkugelform und wird durch die Feuerung A erhitzt. Sobald die Abscheidung der Salze beginnt, wird das durchlöcherte Gefäss C, das, an einer Kette d hängend, über die Rollen d′ d″ mittelst des Gewichtes e auf- und abwärts bewegt werden kann, in den Kessel gesenkt. Heruntergelassen steht es in dem Kessel auf drei Füssen, und wird dadurch 15 Centimeter von dem Boden entfernt erhalten. Die sich abscheidenden Salze werden durch die siedende Flüssigkeit in die Höhe gerissen und beim Wiederherunterfallen in dem durchlöcherten Gefäss zurückgehalten. Sobald das letztere sich mit Salzen angefüllt hat, wird es herausgehoben, kurze Zeit abtropfen gelassen und der Inhalt auf den Trichter f f′ gegeben, durch welchen der Rest der noch anhaftenden Mutterlauge in den Kessel zurückfliesst.

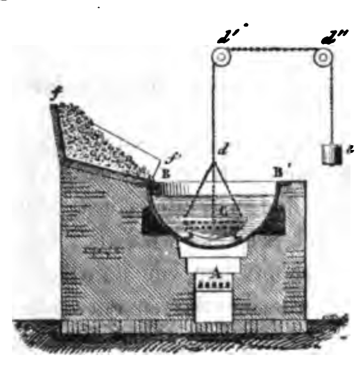


Fig. 104.

Nach dem STANFORD'schen Verfahren werden die getrockneten und zu Kuchen zusammengepressten Tange in eisernen Retorten einer trockenen Destillation unterworfen. Die Destillationsproducte können auf Paraffin, Photogen, Leuchtgas etc. verarbeitet werden, während man die rückständige Kohle auf Kalisalze etc. auslaugt. Obgleich bei diesem Verfahren weniger Jod verloren geht, als bei dem alten Calcinationsverfahren, hat es doch im Grossen noch keine Anwendung gefunden.

Auch das KEMP'sche Verfahren: Auslaugen des getrockneten Tangs mit heissem Wasser, Verarbeiten der erhaltenen Lauge auf Jod und des Rückstandes durch Einäschern auf Kalisalze etc. hat sich nicht bewährt.

Verarbeitung der Mutterlaugen auf Jod. Die nicht mehr zum Krystallisiren zu bringenden Mutterlaugen, die bei der Verarbei-

tung des Varec's und Kelp's resultiren, enthalten noch geringe Mengen von allen den Salzen, die ursprünglich in der Lauge waren, also Chlorkalium, Chlornatrium, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron, kohlensaures Natron, salpetersaures Kali, Jodüre, Brumüre, Cyanüre, Sulfurete und unterschwefligsaure Verbindungen des Kaliums und Natriums, ausserdem etwas nicht verbrannte, organische Substanz.

Nach dem von WOLLASTON verbesserten Verfahren COURTOIS werden die in den Mutterlaugen enthaltenen Jodalkalien durch Schwefelsäure und Braunstein zersetzt, wobei man sich jedoch hüten muss, grosse Ueberschüsse der beiden Stoffe zuzusetzen, weil sonst Bildung von Chlor und Chlorjod eintritt. Der Process bei der Bildung des Jods ist:

$$KJ + 2SO^3, HO + MnO^2 = KO, SO^3 + MnO, SO^3 + 2HO + J$$

oder:

$$2KJ + 2\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 + MnO^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Mn\end{matrix}\right\} O^2 + 2H^2O + 2J.$$

Die Laugen werden in flachen Gefässen zuerst mit der Schwefelsäure so gemischt, dass möglichst wenig Erwärmung eintritt. Es entstehen dabei schwefelsaure Salze der Alkalien und Jodwasserstoffsäure, Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure. Auch Schwefel wird als solcher abgeschieden, mit einem Schaumlöffel abgeschöpft und zur Fabrikation der Schwefelsäure verwendet. Von den freiwerdenden Säuren entweichen nur die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff, während Jodwasserstoff und Salzsäure gelöst bleiben. Man lässt so lange stehen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, trennt sie von den ausgeschiedenen schwefelsauren Salzen und bringt sie mit Braunstein in den Destillirapparat. Dieser besteht aus einem cylindrischen Kessel aus Blei, der in einem Sandbad liegt. Er ist mit einem Helm versehen, durch welchen die Dämpfe in eine Reihe miteinander in Verbindung stehender Vorlagen aus Steinzeug geleitet werden. Die Erhitzung muss langsam und allmälig gesteigert und so lange fortgesetzt werden, als noch violette Dämpfe entweichen. Das Jod sublimirt in die Vorlagen und setzt sich in denselben in Form krystallinischer Blätter oder Krusten an.

PATERSON in Glasgow destillirt aus halbkugelförmigen gusseisernen, circa 4′ weiten Kesseln mit Bleihelm. Letzterer ist oben durch eine runde Thonplatte verschlossen, in welcher sich eine Oeffnung zum Eingeben des Braunsteins, zwei Oeffnungen zum Ableiten der Joddämpfe in zwei Vorlagen-Systeme befinden. Der Braunstein wird in kleinen Portionen nach und nach zugegeben. Derartige Kessel stehen fünf nebeneinander, jeder auf eigener Feuerung.

Nach dem Verfahren von BARRUEL, welches in den meisten Jod-

fabriken Frankreichs eingeführt ist, wird das Jod durch Einleiten von Chlorgas abgeschieden. Bei Cournerie in Cherbourg wird die mit Schwefelsäure genau gesättigte Lauge mit 10 p. C. Braunstein vermischt, zur Oxydation der Sulfide und unterschwefligsauren Salze zu schwefelsauren Salzen eingedampft und der Rückstand so lange erhitzt, bis Joddämpfe anfangen aufzutreten. Das Ende dieses Oxydationsprocesses kann man auch erkennen an einer herausgenommenen Probe, die man in Wasser vertheilt und mit Schwefelsäure versetzt. Ist die Oxydation vollendet, so zeigt sich kein Geruch von Schwefelwasserstoff mehr. Die nach der angegebenen Methode calcinirte Masse wird wieder in Wasser gelöst und die Lauge auf 38° B. gebracht. Nachdem sie sich geklärt hat, wird sie decantirt, mit Wasser auf 25° B. verdünnt und mit Chlorgas genau gesättigt. Dadurch werden die Jodalkalien unter Abscheidung von Jod zersetzt nach der Gleichung:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Die Entwicklung des Chlors geschieht in dem früher (S. 307, Fig. 97) beschriebenen Apparate. Es muss darauf gesehen werden, dass weder zu wenig noch zu viel Chlor eingeleitet werde; denn in ersterem Falle wird ein Theil des Jods nicht ausgeschieden und das rückständige Jodkalium hält von dem schon ausgeschiedenen Jod eine beträchtliche Menge in Lösung, in letzterem Falle entsteht unter Umständen Jodsäure und Chlorjod, welche Verbindungen ebenfalls Verluste an Jod bedingen. Um sich zu überzeugen, ob die richtige Menge Chlor zugeleitet ist, nimmt man zwei Proben und versetzt die eine mit Chlorwasser, die andere mit Jodkaliumlösung. In keinem Falle darf Jodausscheidung stattfinden. Ist dieser Punkt eingetreten, so lässt man die Lauge ruhig stehen, damit sich das Jod absetzt, decantirt die klare Lösung, wäscht das rückständige Jod durch Uebergiessen mit kaltem Wasser und Decantiren so lange, bis das Waschwasser 0° B. zeigt. Das gewaschene Jod wird auf ein Siebfilter gebracht und darauf einige Zeit zum Abtropfen liegen gelassen. Um es noch möglichst zu trocknen, wird es auf Filtrirpapier ausgebreitet, welches auf einer Schicht vollkommen trockner Asche liegt; oder man legt es auf poröse Thonplatten. Auch durch Ueberleiten eines auf 25° erwärmten Luftstromes kann es getrocknet werden. Sehr häufig wird es übrigens gar nicht getrocknet und das anhaftende Wasser bei der darauffolgenden Sublimation von dem Jod getrennt.

Vorschläge zur Abscheidung des Jods nach anderen Principien aus den Laugen sind schon in grosser Zahl gemacht worden. Nach R. Wagner destillirt man die mit Schwefelsäure angesäuerten Laugen mit Eisenchlorid:

$$NaJ + Fe^2Cl^3 = 2FeCl + NaCl + J.$$

Diese Methode hat den grossen Vorzug, dass kein Chlorjod entstehen kann. LUCHS behandelt die Lauge mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali. SOUBEIRAN gewinnt das Jod aus jodarmen Laugen durch Fällung desselben als Kupferjodür mit Eisenvitriol und Kupfervitriol, und Zersetzung des Kupferjodürs mittelst Braunstein und Schwefelsäure, wobei Jod frei wird. THEROULDE scheidet das Jod mit salpetriger Säure ab. Als letztere verwendet man die Gase, welche bei der Darstellung der Oxalsäure, Arsensäure, des Nitrobenzols etc. entweichen. Ganz ähnlich ist das Verfahren von LAUROY, wobei die salpetrige Säure vor dem Einleiten in die Lauge durch Vermischen mit Luft in Untersalpetersäure übergeführt wird.

Sublimation des Jods. Das Jod wird, ehe es in den Handel kommt, raffinirt, d. h. einem Sublimationsprocess unterworfen, um es von anhaftenden Verunreinigungen und von Wasser zu befreien. Der übliche Apparat ist Fig. 105 abgebildet. Er besteht aus 6 Steingutretorten A A, die in dem Sandbade B B stehen und ganz mit Sand umgeben sind. Die Retortenhälse durchdringen die Seitenwände der Umhüllung des Sandbades und sind mit ihrem Ende in grossen Steingutvorlagen D D luftdicht befestigt. Die ausserhalb des Sandbades hinausreichenden Enden der Retortenhälse müssen möglichst kurz sein, damit nicht Verstopfung durch sich absetzendes Jod eintreten kann. Die Vorlagen sind mit Tubulus f versehen und in diesen sitzt das Glasrohr g, durch welches die Luft aus dem Apparat entweichen kann. Auf den Vorlagen liegt der Deckel e zum Entleeren derselben, nahe deren Boden der durchlöcherte Boden i i, durch welchen das condensirte Wasser abfliesst. Die Heizung sämmtlicher Retorten geschieht durch die Feuerung C. Jede Retorte wird mit 20 Kilogramm Jod beschickt und so lange erhitzt, als noch Joddämpfe in die Vorlagen treten. Das Jod setzt sich in den letzteren in Form krystallinischer Blätter an. In der Fabrik von COURNERIE werden die Retorten statt im Sandbade in einer Salzlösung erhitzt.

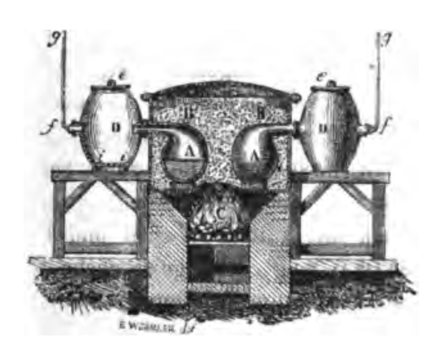


Fig. 105.

Gewinnung des Jods aus Chilisalpeter. Die Mutterlaugen, welche beim Raffiniren des Chilisalpeters resultiren, sind so jodreich, dass sie jetzt an Ort und Stelle auf Jod verarbeitet werden. Zu Ta-

rapaca in Peru wurden die Laugen, welche das Jod als Jodsäure enthalten, nach dem älteren Verfahren von THIERCELIN mit schwefliger Säure behandelt und dadurch die Jodsäure zu Jod reducirt. Da nach diesem älteren Verfahren unangenehme Nebenproducte — schwefelsaures Natron, welches den Salpeter verunreinigt und hygroscopische Stoffe, die dem Jod anhaften — gebildet werden, hat THIERCELIN ein neues Verfahren eingeführt, bei welchem die Reduction der Jodsäure durch salpetrige Säure bewirkt wird. Die letztere wird erhalten beim Verglühen eines Gemisches von 1 Thl. Kohle und 5 Thln. Salpeter auf ähnliche Weise, wie es bei der Bereitung des kohlensauren Natrons geschieht. Das Jod wird dabei in einer Form niedergeschlagen, in der es sich leicht auswaschen und trocknen lässt. Der Niederschlag enthält gegen 80 p. C. Jod.

Die jährliche Gesammtproduction an Jod ist nach R. WAGNER gegenwärtig annähernd die folgende:

Schottland und Irland . .	80000 Kilogr.
Frankreich	60000 „
Tarapaca in Peru	1500 „

5. Prüfung des Jods.

Reines, sogenanntes raffinirtes Jod muss beim Erhitzen auf 180° vollkommen flüchtig sein, muss sich in Alkohol ohne Rückstand auflösen und die Lösung muss sich mit einem Ueberschuss von Aetznatron oder Aetzkali vollkommen entfärben.

Handelt es sich um genaue Bestimmung des Jodgehalts eines käuflichen Jods, so bedient man sich am besten der Methode von HESSE. Man bereitet sich zu diesem Zwecke zuerst eine Lösung von schwefligsaurem Ammoniak durch Absättigen von vierprocentigem, wässrigem Ammoniak mit schwefliger Säure und löst darin eine abgewogene Menge Jod. Letzteres wird dadurch in Jodwasserstoffsäure übergeführt:

$$NH^4O, SO^2 + HO + J = NH^4O, SO^3 + HJ$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}(NH^4)^2\\ SO\end{matrix}\right\} O^2 + H^2O + 2J = \left.\begin{matrix}(NH^4)^2\\ SO^2\end{matrix}\right\} O^2 + 2HJ.$$

Die Jodwasserstoffsäure wird mit salpetersaurem Silber zersetzt, das gefällte Jodsilber mit salpetersäurehaltigem Wasser gekocht, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht des Jodsilbers berechnet man dann die Jodmenge. Ist Chlorjod zugegen, so wird das Chlor ebenfalls mitgefällt und man erhält desshalb zu viel Jod. Um diesen Fehler zu vermeiden, behandelt man das gefällte Jodsilber mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, worin sich das

Chlorsilber auflöst, wägt das rückständige Jodsilber und berechnet daraus die Gesammtjodmenge. Das in Ammoniak gelöste Chlorsilber wird mit Salpetersäure ausgefällt, dessen Gewicht bestimmt und aus letzterem die Chlormenge und die Chlorjodmenge berechnet. Durch Abzug der Jodmenge, die in Form von Chlorjod vorhanden war, von der Gesammtjodmenge erhält man das Gewicht des freien Jods.

6. Anwendung.

Das Jod wird in bedeutenden Mengen als Heilmittel, meistens in Form von Jodtinctur, einer Lösung von Jod in Alkohol, angewendet; ausserdem dient es zur Bereitung einer Reihe pharmaceutischer Präparate: Jodkalium, Quecksilberjodür, Quecksilberjodid. Das Quecksilberjodid findet in England ausserdem auch als schöne rothe Farbe Anwendung. Die grössten Massen von Jod werden in neuerer Zeit jedoch verwendet zur Herstellung verschiedener photographischer Präparate, wobei als Ausgangspunkt meistens das Jodkalium dient. Nicht unbeträchtliche Mengen von Jod werden in neuester Zeit auch bei Herstellung gewisser Anilinfarbstoffe, besonders des Neu-Violett verwendet. Auch zur Herstellung von Abdrücken von Gegenständen mit erhabener Oberfläche, wie z. B. Blättern, wurde neuerdings das Jod benützt. Das Jod ist endlich ein sehr wichtiger, unentbehrlicher Körper bei vielen chemischen Analysen und anderen Arbeiten in chemischen Laboratorien.

7. Jodkalium.

Das Jodkalium krystallisirt in farblosen, würfelförmigen Krystallen, ist in Wasser und Weingeist löslich und kann durch Vereinigung von Jod und Kalium direct dargestellt werden. Zu seiner Darstellung im Grossen bedient man sich jedoch anderer Methoden.

Die gebräuchlichste Methode der Jodkaliumdarstellung ist die mittelst J o d und K a l i l a u g e. Man trägt dabei in eine wässrige Lösung von Kalihydrat so lange Jod ein, als noch Entfärbung stattfindet. Es bildet sich dabei zu $^5/_6$ Jodkalium und $^1/_6$ jodsaures Kali:

$$6J + 6(KO, HO) = 5KJ + KO,JO^5 + 6HO$$

oder:

$$6J + 3KHO = 5KJ + \left.\begin{matrix}JO^2\\K\end{matrix}\right\}O + 3H^2O.$$

Die erhaltene Lauge wird unter Beimischung von etwas Kohlenpulver zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Reduction des jodsauren Kali's schwach geglüht. Dabei verläuft der folgende Process:

$$KO, JO^5 + 6C = KJ + 6CO$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} JO^2 \\ K \end{matrix}\right\} O + 3C = KJ + 3CO.$$

Der Rückstand enthält demnach sämmtliches Jod in Form von Jodkalium, welch letzteres durch Wasser ausgelaugt und zur Krystallisation auf 65° B. eingedampft wird. Das krystallisirte Product wird zum Abtropfen der anhaftenden Mutterlauge auf Trichter gegeben und dann in eigenen Trockenräumen durch Ausbreiten auf glasirten Eisenblechplatten, über welche ein 120—125° warmer Luftstrom geleitet wird, getrocknet.

Die Reduction der Jodsäure kann anstatt durch Glühen mit Kohle auch auf nassem Wege in der Weise ausgeführt werden, dass man die Lösung, welche das jodsaure Salz enthält, mit reducirenden Agentien: Eisenoxydulhydrat, schwefliger Säure etc. behandelt.

Nach einer anderen Methode stellt man durch Behandeln von Eisen mit Jod bei Gegenwart von Wasser eine Lösung von Eisenjodürjodid (Fe^3J^4 oder Fe^3J^8) her, fällt das Eisen mit doppelt kohlensaurem Kali, filtrirt und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein.

Nach Liebig digerirt man amorphen Phosphor mit Jod unter Wasser. Dabei entsteht zuerst Fünfach-Jodphosphor, der aber mit dem Wasser sofort in Jodwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt. Sättigt man diese Flüssigkeit genau mit Barytwasser ab, so fällt sämmtliche Phosphorsäure als phosphorsaurer Baryt aus, während das Jod als Jodbaryum in Lösung geht. Es wird abfiltrirt, das Filtrat mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Kali versetzt, wodurch das Baryum als schwefelsaurer, resp. kohlensaurer Baryt gefällt wird, während das Jodkalium in Lösung bleibt, durch Filtration getrennt und zur Krystallisation abgedampft wird.

Es sei von den vielen vorgeschlagenen Methoden der Darstellung des Jodkaliums nur noch das Verfahren von R. Wagner erwähnt, nach welchem man Jod in ein Gemenge von mit Wasser angerührtem Kalkhydrat und schwefligsaurem Kalk einträgt, aus der Lösung des gebildeten Jodcalciums mit kohlensaurem Kali kohlensauren Kalk fällt und das Filtrat auf Jodkalium eindampft.

Brom.

1. Geschichtliches, Eigenschaften, Vorkommen. 2. Darstellung. 3. Anwendung. Bromkalium.

1. Geschichtliches, Eigenschaften, Vorkommen.

Das Brom wurde im Jahr 1826 von BALARD in den Mutterlaugen des Meerwassers entdeckt. Derselbe Chemiker studirte es genauer und stellte seine wesentlichen Eigenschaften fest. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet das Brom in dicken Schichten eine tief rothbraune, in dünnen Schichten eine hyacinthrothe Flüssigkeit von äusserst penetrantem, unangenehmem Geruch. Es kommt in allen drei Aggregatzuständen vor, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei — 7,3° eine graue, metallglänzende, feste Masse, bei 63° siedet es und verwandelt sich in gelbrothen Dampf. Das spec. Gewicht des flüssigen Broms ist 3,1872, das des gasförmigen 5,393. Bei gewöhnlicher Temperatur ist seine Tension so bedeutend, dass es sich an der Luft sehr rasch verflüchtigt. Es muss desshalb vorsichtig, in gut schliessenden Flaschen mit Glasstöpseln aufbewahrt werden, auch thut man gut, dasselbe mit einer Schicht von Schwefelsäure von 64° B. zu bedecken, welche nur sehr wenig davon auflöst und das Verdampfen desselben verhindert. Seine Löslichkeit in Wasser ist nur gering, doch wird letzteres durch das gelöste Brom stark gelbroth gefärbt. Im Lichte entfärbt sich das Bromwasser durch Bildung von Bromwasserstoff. Mit Wasser, welches nahe dem Eispunkt abgekühlt ist, bildet es eine bei 0° erstarrende, rothbraune Verbindung, die bei 16—20° zersetzt wird. Die besten Lösungsmittel für Brom sind Alkohol, Aether, Chloroform, eine wässrige Lösung von Bromkalium etc. In seinen chemischen Eigenschaften steht es dem Chlor sehr nahe, ist jedoch mit etwas geringerer Affinität begabt. So ist auch seine Verwandtschaft zu Sauerstoff nur gering, während es sich leicht mit Wasserstoff vereinigt. Auf letzterer Eigenschaft beruht auch die bleichende Wirkung des Broms auf organische Substanzen. Mit den meisten Metallen vereinigt es sich direct zu Brommetallen. Stärkekleister giebt mit dem freien Brom eine orangerothe Verbindung.

Das Brom findet sich nicht frei in der Natur und auch die Mengen der Bromverbindungen, die in der Natur vorkommen, sind, obgleich sie den Chlorverbindungen fast immer beigemischt, also weit verbreitet sind, nur gering. So finden sie sich als Begleiter von Chlor- und Jodalkalien im Meerwasser, in den Soolquellen, in verschiedenen Steinsalzlagern, in Seepflanzen und Seethieren und auch in Steinkohlen. In verhältnissmässig bedeutender Menge kommen sie vor in gewissen Mineralquellen, z. B. der Adelheidsquelle in Oberbayern, in der Kreuznacher Soole, im Wasser des todten Meeres. Bromsilber ist endlich der Hauptbestandtheil eines mexicanischen Silbererzes.

2. Darstellung des Broms.

Die Hauptmasse des Broms wurde früher aus den Mutterlaugen des Seewassers gewonnen, welches nach einer weiter unten zu beschreibenden Methode auf Kalisalze verarbeitet worden war. Nach diesem Verfahren erhält man nach mehrmaligem Auskrystallisiren verschiedener Salze eine Krystallisation von künstlichem Carnallit, eine Verbindung von Chlorkalium mit Chlormagnesium, in welcher wechselnde Mengen des Chlors durch Brom ersetzt sind. Nachdem dieser Carnallit von der Mutterlauge getrennt ist, wird er wieder aufgelöst und zur Krystallisation eingedampft. Es krystallisirt dann die Hauptmenge des Chlorkaliums und Chlormagnesiums heraus, während eine bromreiche Mutterlauge hinterbleibt. Diese wird mit Braunstein und Schwefelsäure vermischt in grossen Ballons aus Steinzeug erhitzt und überdestillirt.

Nach einer anderen Methode concentrirt man die Lauge, aus welcher man vorher das Jod mittelst Chlor ausgefällt hat, in Bleipfannen und giebt während dieser Operation so lange Chlor in kleinen Portionen hinzu, als sich noch die violetten Joddämpfe zeigen. Alsdann vermischt man mit Braunstein und Schwefelsäure und destillirt das Brom ab. Mit letzterem geht auch immer Wasser über, welches beträchtliche Mengen Brom enthält. Es wird desshalb mittelst Scheidetrichter oder durch Decantation von dem Brom getrennt, mit kohlensaurem Kali versetzt, eingedampft und calcinirt. Der Rückstand enthält sämmtliches Brom des Bromwassers als Bromkalium und wird ebenfalls mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt.

Stassfurter Bromgewinnung. Die Fabrikation des Broms wurde von Frank in Stassfurt im Jahr 1865 begonnen, als der Preis desselben die ungewöhnliche Höhe von 60 Frcs. pro Kilogramm erreicht hatte. In Folge dessen ging der Preis 1866 auf 30 Frcs., 1867 sogar auf 11 Frcs. pro Kilogramm herunter; 1868, 1869 und 1870

schwankte derselbe zwischen 12½ und 13½ Frcs. Die Production betrug zu Anfang 3000 Pfd., später 15000 Pfd. jährlich und ist in neuester Zeit wieder um ein sehr Bedeutendes gestiegen.

Das Rohmaterial, dessen sich Frank zur Gewinnung des Broms bedient, besteht in den Mutterlaugen, welche hinterbleiben, wenn aus den Abraumsalzen durch Lösen und Krystallisiren das Chlorkalium und der künstliche Carnallit abgeschieden sind* (siehe weiter unten Artikel Kalisalze). Dieselben bestehen aus etwa 1—1,5 p. C. Chlorkalium, 30 bis 33 p. C. Chlormagnesium, 1—1,5 p. C. Chlornatrium, 1 p. C. Chlorcalcium und dem Rest Wasser, und enthalten zwischen 0,08 und 0,15 p. C. Brom. Der Bromgehalt variirt beträchtlich je nach der Sorte der verarbeiteten Abraumsalze, indem die neueren Bildungen, namentlich die Tachhydrit führenden Lagen derselben bromreicher sind als die anderen.

Der Apparat, aus welchem das Brom destillirt wird, besteht aus einem steinernen, mit Mauerwerk umgebenen Trog, Steinblase genannt, welcher bei einer Capacität von 80—100 Kubikfuss im Wesentlichen dieselbe Einrichtung hat wie der S. 308 beschriebene Chlorentwickler, nur dass die Erhitzung direct durch Dampf bewirkt wird. Zu diesem Zwecke geht durch den Deckel der Steinblase ein bleiernes Dampfrohr, welches sich am Boden verzweigt und den Dampf an verschiedenen Stellen austreten lässt. Das Entbindungsrohr für die Bromdämpfe sitzt ebenfalls im Deckel der Steinblase und mündet in die Kühlschlange B B, welche in dem Kühlfass A A in kaltem Wasser steht. Die Kühlschlange ist aus Thon oder Blei angefertigt. Das Ende derselben steht mittelst des luftdicht eingekitteten gläsernen Vorstosses C mit der dreifach tubulirten Woulf'schen Flasche D von circa 10 Liter Inhalt in Verbindung; m ist ein Sicherheitstrichter, n ein Glasheber zum Herausnehmen des Broms. Aus D führt das Bleirohr r in den Steintopf E E, welcher mit nassen Eisenabfällen gefüllt ist. Das Ende der Röhre r ist gebildet durch einen weiten Glascylinder t, um Verstopfung der engen Bleiröhre zu verhindern. Die Verbindungen sind hergestellt mittelst eines Kittes aus Thon und Oel, der mit Pergamentpapier überbunden ist.

Soll dieser Apparat in Betrieb gesetzt werden, so wird die Steinblase mit der Mutterlauge, Braunstein und Schwefelsäure ** oder Salz-

---

* Man lässt nicht, wie von Michels (Wagner, Jahresbericht 1867, S. 195) angegeben ist, aus diesen Mutterlaugen nach dem künstlichen Carnallit noch Chlormagnesium auskrystallisiren.

** Directes Einleiten von Chlor, sowie das Moride'sche Verfahren, wobei die entwickelten Dämpfe in Steinöl oder Fuselöl eingeleitet und das entstehende Pro-

säure beschickt und die ganze Masse durch Einströmenlassen von Dampf so rasch als möglich zum Kochen erhitzt. Die sich entwickelnden

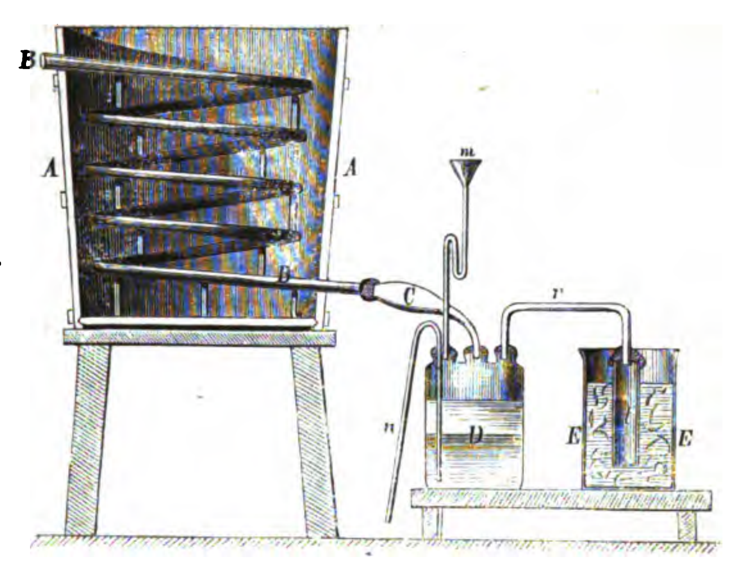


Fig 106.

Dämpfe werden in der Kühlschlange verdichtet und gelangen durch den Vorstoss in die WOULF'sche Flasche D. In dieser bilden sich zwei Schichten: eine untere, aus Brom bestehend, und darüber eine Schicht von Bromwasser. Die noch nicht condensirten Dämpfe, welche wegen ihres Bromgehaltes sehr belästigend sind, werden nach E E geleitet und hier durch Berührung mit den nassen Eisenabfällen vollständig absorbirt. Während zu Anfang ziemlich reines Brom übergeht, entwickelt sich gegen Ende der Operation immer mehr und mehr Chlor, was man an der Färbung der Dämpfe in dem Glas-Ansatz C beurtheilen kann. Sobald dieselben grün erscheinen, wird die Operation unterbrochen und der Entwickler entleert.

Reinigung des rohen Broms. Das Brom, welches sich in der WOULF'schen Flasche ansammelt, ist noch verunreinigt durch Chlor, durch noch nicht näher untersuchte organische Bromverbindungen, sowie durch Bromblei aus den Bleiröhren der Leitung und der Kühlschlange. Es wird desshalb nach dem Abziehen mittelst des Glashebers

---

duct mit Aetzkalk zersetzt wird, haben sich nicht bewährt. Die Zersetzung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, worauf LEISLER ein Patent nahm, ist zu theuer.

einer Rectification unterworfen. Der Apparat dazu besteht in grossen tubulirten Glasretorten, deren Hälse luftdicht in ebenfalls tubulirten Vorlagen aus Glas sitzen. In dem Tubulus einer jeden Vorlage ist ein Glasrohr luftdicht befestigt, durch welches die nicht verdichteten Dämpfe zur Absorption zuerst durch eine WOULF'sche Flasche mit Natron- oder Kalilauge, dann durch einen offenen Topf, der mit derselben Flüssigkeit gefüllt ist, geleitet werden. Statt der Aetzlaugen kann auch hier zur Absorption der Dämpfe Eisen und Wasser angewendet werden. Die Erhitzung der Retorten geschieht durch Sandkapellen. Diese bestehen aus einem Gussstück und haben doppelte Wandungen, zwischen welchen Wasserdampf hindurchgeleitet wird. Die Retorte wird, nachdem der Apparat in der angegebenen Weise hergerichtet ist, mit dem rohen Brom beschickt und erwärmt. Es destillirt zuerst sehr chlorreiches Brom über, welches für sich aufgesammelt, mit anderen Partien desselben Productes vereinigt und nochmals rectificirt wird. Im Falle das zuerst Uebergehende reines Chlorbrom sein sollte, wird es mit Wasser geschüttelt, wodurch es in Salzsäure und Brom zerfällt. Letzteres kann dann direct wiedergewonnen werden. Nachdem diese ersten chlorhaltigen Producte überdestillirt sind, wird die Vorlage gewechselt und es geht alsdann reines Brom über. Als Rückstand bleibt in der Retorte eine dicke, dunkle Masse, welche aus verschiedenen Bleiverbindungen und organischen Bromverbindungen besteht *.

Verpackung. Aus den Vorlagen giebt man das Brom in Flaschen, die dicht über dem Boden einen Glasansatz mit Glashahn haben. Durch letzteren lässt man dasselbe in die Versandtflaschen abfliessen. Dieselben fassen 4—5 Pfd. Brom und werden mittelst gut eingeriebener Glasstöpsel, dann mittelst eines Harzlacks, darüber einem Thonüberzug und Pergamentpapier verschlossen und je vier davon in eine Kiste mit vier Abtheilungen verpackt.

Für überseeischen Transport dampft FRANK eine Lösung von Eisenbromürbromid zu Trockne und verpackt die erhaltene, vollkommen feste Masse. Bei Gebrauch wird dieselbe in Wasser gelöst und durch Einleiten von Chlor das Brom abgeschieden. Dadurch ist die Gefahr, welche durch undichten Verschluss der Bromflaschen entstehen kann, beseitigt.

Das Stassfurter Brom hat vor allen anderen Bromsorten den grossen Vorzug, dass es vollkommen frei ist von Jod.

---

* Die organische Substanz rührt nicht allenfalls von dem Theerüberzug der Steinblasen her; denn sie zeigt sich auch bei Anwendung nicht getheerter Blasen. Man muss desshalb annehmen, dass sie aus den Abraumsalzen stammt.

3. Anwendung des Broms.

Das Brom findet in Form von Bromkalium eine ausgedehnte Anwendung in der Photographie und als Heilmittel. Der Verbrauch für Herstellung gewisser Anilinfarben, der seiner Zeit sehr beträchtlich zu werden versprach, hat beinahe ganz aufgehört. Es wird hauptsächlich nur noch verwendet zur Herstellung eines Anilinblau's mittelst gebrannten Terpentinöls. Ebenso ging es mit dem Verbrauch für Darstellung des künstlichen Alizarins nach Gräbe und Liebermann, da der nach dieser Methode dargestellte Farbstoff einstweilen zu theuer ist, um mit dem Grapp-Alizarin concurriren zu können. Auch als Desinfectionsmittel findet das Brom neuerdings Anwendung.

Bromkalium. Die Darstellung dieses Salzes geschieht auf dieselbe Weise wie die Darstellung des Jodkaliums, entweder nach dem S. 340 beschriebenen Verfahren mittelst Brom, Kalilauge und Kohle, oder besser durch Behandlung von Eisen, das unter Wasser liegt, mit Brom und Fällen des gebildeten Eisenbromürbromids mit kohlensaurem Kali (S. 341). Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, unter welchem sich eine Schicht Brom befindet *, Absättigen der gebildeten Bromwasserstoffsäure mit Witherit und Zersetzen des Brombaryums mit kohlensaurem Kali, kann Bromkalium dargestellt werden.

Nach der Methode von Frank in Stassfurt wird das Bromkalium auf folgende Weise gewonnen. Die chlorhaltigen Bromdämpfe, welche aus der Woulf'schen Flasche D, Fig. 106 entweichen, werden durch ein Bleirohr in eine zweite Woulf'sche Flasche und von da in einen offenen Topf geleitet. Die beiden letzteren Gefässe sind mit Eisenabfällen und Wasser angefüllt. Zu Anfang bildet sich in dem ersten dieser beiden Gefässe ein Gemisch von Eisenchlorid und Eisenbromid. Indem aber allmälig ein Ueberschuss von Chlor hinzutritt, treibt letzteres das Brom aus, dieses tritt in das letzte Gefäss und bildet mit dem Eisen desselben reines Eisenbromürbromid, während sämmtliches Chlor in der Woulf'schen Flasche zurückbleibt. Das Eisenbromürbromid wird dann blos noch mit kohlensaurem Kali zersetzt. Statt Eisen und Wasser kann man auch Kalilauge nehmen. Es bildet sich dabei im ersten Gefäss zuerst Brom- und Chlorkalium, bromsaures und chlorsaures Kali, das Brom in den Bromverbindungen wird aber später durch das überschüssige Chlor ersetzt und es destillirt reines Brom in die Kalilauge des zweiten Gefässes. Die letztere Lauge wird dann auf die gewöhnliche Weise durch Vermischen mit Kohle, Eindampfen und Glühen auf Bromkalium verarbeitet.

---

* Dabei wird auffallender Weise Wasserstoff frei, was durch gleichzeitige Bildung von Bromschwefel bedingt sein muss.

Sollen porcellanartige Krystalle erzeugt werden, so muss die Lösung, aus welcher dieselben sich abscheiden, schwach alkalisch sein. Da die Mutterlaugen dabei allmälig sehr alkalisch werden, so werden sie durch Zusatz von Bromwasserstoff wieder annähernd neutralisirt und von Neuem auf Bromkalium eingedampft.

Die glasigen, durchsichtigen Krystalle entstehen immer aus ganz neutralen Laugen, oder auch, wenn die Lösungen nur ganz geringe Mengen eines fremden Metalles (Blei aus den Leitungen, Zinn aus Glasuren) enthalten.

Das künstliche Badesalz enthält das Brom in wechselnden Mengen als Brommagnesium und wird bereitet durch Ausfällen des Eisens aus einer Lösung von Eisenbromürbromid mittelst Aetzkalk, Zersetzen des dadurch gebildeten Bromcalciums mit schwefelsaurer Magnesia, Trennen des abgeschiedenen Gypses und Eindampfen der Lauge zur Trockne. Der Verbrauch an künstlichem Badesalz in der Frank'schen Fabrik belief sich im letzten Jahr auf über 1000 Ctnr.

Bromamyl wird bereitet durch Zusammenbringen von kaltem Fuselöl, gewöhnlichem Phosphor und Brom; Bromäthyl auf analoge Weise. Dabei muss aber der Alkohol möglichst absolut und rein, namentlich frei von Fuselöl sein.

Salpetersäure.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen 3. Zusammensetzung und Eigenschaften. 4. Königswasser. 5. Darstellung der Salpetersäure. 6. Rothe rauchende Salpetersäure. 7. Anwendung der Salpetersäure.

1. Geschichtliches.

Die Darstellung der Salpetersäure ist zuerst von dem arabischen Chemiker GEBER gegen Ende des 8ten Jahrhunderts beschrieben. Er nannte sie gewöhnlich aqua dissolutiva, seltener aqua fortis. Spiritus acidus nitri wurde sie zuerst von GLAUBER genannt, eine Benennung, welche im 18ten Jahrhundert in acidum nitricum und Salpetersäure überging.

Ihre Eigenschaften wurden schon von GEBER studirt und nach ihm hauptsächlich von BOYLE, MAYOW, BERGMANN u. A. Die Kenntniss ihrer Zusammensetzung verdankt man hauptsächlich CAVENDISH, welcher 1784 die Salpetersäure durch directe Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff mittelst des electrischen Funkens darstellte.

Die erste Vorschrift zur Darstellung der Salpetersäure in grösserem Maassstabe, durch Destillation eines Gemisches von Thon und Salpeter, wurde von RAIMUND LULL im 13ten Jahrhundert gegeben.

2. Vorkommen.

Die Salpetersäure findet sich in der Natur nicht in freiem Zustande. Da sie eine starke Säure ist, so treibt sie bei ihrer Bildung auf der Erdoberfläche sofort andere, schwächere Säuren aus ihren Verbindungen aus und bildet salpetersaure Salze. Von letzteren kommen hauptsächlich vor: salpetersaures Kali, salpetersaures Natron, salpetersaurer Kalk, salpetersaure Magnesia. In der Luft findet sich immer etwas salpetersaures Ammoniak, welches theils bei Gewittern aus dem Stickstoff, Sauerstoff und Wasser der Luft durch den Einfluss des Blitzes, theils durch langsame Oxydation des salpetrigsauren Ammoniaks, welches bei der Verbrennung der meisten Stoffe in geringer Menge entsteht, gebildet wird. (Ueber das Vorkommen des Salpeters, Chilisalpeters etc. siehe weiter unten.)

8. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Man hat zwischen dem Anhydrid und den Hydraten der Salpetersäure zu unterscheiden.

Das Salpetersäureanhydrid hat die Zusammensetzung: NO^5 oder N^2O^5 und wird erhalten durch sehr allmälige Einwirkung von trockenem Chlorgas auf salpetersaures Silber, das sich in einer U-Röhre befindet und Abkühlen der Producte in einer Vorlage auf — 20°. Nach ODET und VIGNON stellt man das Anhydrid der Salpetersäure vortheilhafter dar durch Ueberleiten von Nitrylchlorür * ($NO^4Cl = NO^2Cl$) über vollständig trockenes, auf 60—70° erwärmtes salpetersaures Silber und Condensiren des Productes in einer Kältemischung.

Es bildet glänzende, farblose Krystalle, schmilzt bei 30° und siedet bei 45—50°, wobei es sich jedoch theilweise zersetzt. Auch beim längeren Aufbewahren zersetzt es sich allmälig.

Das Salpetersäurehydrat, $NO^5, HO = \left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O$ ist in reinem Zustande eine äusserst stark ätzende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und einen stechenden Geruch besitzt. Sie ist in reinem Zustande farblos, nimmt aber am Licht in Folge der Bildung von etwas Untersalpetersäure sehr rasch eine gelbe Färbung an. Mit Wasser verdünnte Salpetersäure zersetzt sich weniger leicht. Bei — 50° wird sie fest, ihr Siedepunkt liegt bei 86°. Sie kann nicht ohne theilweise Zersetzung überdestillirt werden. Beim Durchleiten durch ein rothglühendes Porcellanrohr zersetzt sie sich zum grossen Theil in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser. Bei noch höherer Temperatur wird Stickoxyd gebildet. Das specifische Gewicht der Salpetersäure ist bei 0° = 1,559, bei 15° = 1,530. Mit dem Wassergehalt einer Salpetersäure nimmt das specifische Gewicht derselben ab und man kann daher aus dem spec. Gewicht auf die Concentration einer Säure schliessen. Die folgende Tabelle von KOLB giebt den Procentgehalt wasserhaltiger Salpetersäure an Salpetersäurehydrat und wasserfreier Salpetersäure bei verschiedenen specifischen Gewichten und der Temperatur 15° C. an:

---

* Man erhält das Nitrylchlorür durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salpetersaures Blei oder besser auf salpetersaures Silber.

Spec. Gew.	Salpetersäurehydrat.	Wasserfreie Salpetersäure.	Spec. Gew.	Salpetersäurehydrat.	Wasserfreie Salpetersäure.
1,530	100,00	85,71	1,368	58,88	50,47
1,529	99,52	85,30	1,363	58,00	49,71
1,523	97,89	83,90	1,358	57,00	48,86
1,520	97,00	83,14	1,353	56,10	48,08
1,516	96,00	82,28	1,346	55,00	47,14
1,514	95,27	81,66	1,341	54,00	46,29
1,509	94,00	80,57	1,339	53,81	46,12
1,506	93,01	79,72	1,335	53,00	45,40
1,503	92,00	78,85	1,331	52,33	44,85
1,499	91,00	78,00	1,323	50,99	43,70
1,495	90,00	77,15	1,317	49,97	42,83
1,494	89,56	76,77	1,312	49,00	42,00
1,488	88,00	75,43	1,304	48,00	41,14
1,486	87,45	74,59	1,298	47,18	40,44
1,482	86,17	73,86	1,295	46,64	39,97
1,478	85,00	72,86	1,284	45,00	38,57
1,474	84,00	72,00	1,274	43,53	37,31
1,470	83,00	71,14	1,264	42,00	36,00
1,467	82,00	70,28	1,257	41,00	35,14
1,463	80,96	69,39	1,251	40,00	34,28
1,460	80,00	68,57	1,244	39,00	33,43
1,456	79,00	67,71	1,237	37,95	32,53
1,451	77,66	66,56	1,225	36,00	30,89
1,445	76,00	65,14	1,218	35,00	29,29
1,442	75,00	64,28	1,211	33,86	29,02
1,438	74,01	63,44	1,198	32,00	27,43
1,435	73,00	62,57	1,192	31,00	26,57
1,432	72,39	62,05	1,185	30,00	25,71
1,429	71,24	61,06	1,179	29,00	24,85
1,423	69,96	60,00	1,172	28,00	24,00
1,419	69,20	59,31	1,166	27,00	23,14
1,414	68,60	58,29	1,157	25,71	22,04
1,410	67,00	57,43	1,138	23,00	19,71
1,405	66,00	56,57	1,120	20,00	17,14
1,400	65,07	55,77	1,105	17,47	14,97
1,395	64,00	54,85	1,089	15,00	12,85
1,393	63,59	54,50	1,077	13,00	11,14
1,386	62,00	53,14	1,067	11,41	9,77
1,381	61,21	52,46	1,045	7,22	6,62
1,374	60,00	51,43	1,022	4,00	3,42
1,372	59,59	51,08	1,010	2,00	1,71
			0,099	0,00	0,00

Die folgende Tabelle giebt den Procentgehalt der Salpetersäure an Salpetersäurehydrat und wasserfreier Salpetersäure bei verschiedenen Grad BAUMÉ und bei 15° C.

Grad BAUMÉ.	Salpetersäurehydrat.	Wasserfreie Salpetersäure.	Grad BAUMÉ.	Salpetersäurehydrat.	Wasserfreie Salpetersäure.
0	0,2	0,1	26	35,5	30,4
1	1,5	1,3	27	37,0	31,7
2	2,6	2,2	28	38,6	33,1
3	4,0	3,4	29	40,2	34,5
4	5,1	4,4	30	41,5	35.6
5	6,3	5,4	31	43,5	37,3
6	7,6	6,5	32	45,0	38,6
7	9,0	7,7	33	47,1	40,4
8	10,2	8,7	34	48,6	41,7
9	11,4	9,8	35	50,7	43,5
10	12,7	10,9	36	52,9	45,3
11	14,0	12,0	37	55,0	47,1
12	15,3	13,1	38	57,3	49,1
13	16,8	14,4	39	59,6	51,1
14	18,0	15,4	40	61,7	52,9
15	19,4	16,6	41	64,5	55,3
16	20,8	17,8	42	67,5	57,9
17	22,2	19,0	43	70,6	60,5
18	23,6	20,2	44	74,4	63,8
19	24,9	21,3	45	78,4	67,2
20	26,3	22,5	46	83,0	71,1
21	27,8	23,8	47	87,1	74,7
22	29,2	25,0	48	92,6	79,4
23	30,7	26,3	49	96,0	82,3
24	32,1	27,5	49,5	98,0	84,0
25	33,8	28,9	49,9	100,0	85,7

Beim Vermischen des Salpetersäurehydrats mit Wasser wird Wärme entwickelt, die erhaltenen Gemische sieden höher als das reine Hydrat. Vermischt man einen Ueberschuss von Salpetersäure mit wenig Wasser und destillirt das Gemisch, so geht im Anfang eine stärkere Säure über, während eine verdünntere zurückbleibt, deren Siedepunkt bei 123° constant wird. Verfährt man umgekehrt, vermischt man wenig Salpetersäure mit viel Wasser und destillirt, so geht zu Anfang fast reines Wasser über und eine concentrirtere Säure hinterbleibt im Destillirgefäss. Bei Fortsetzung der Destillation steigt der Siedepunkt auf 123° und wird bei dieser Temperatur ebenfalls constant. Die Säure, welche nun überdestillirt, hat das spec. Gewicht = 1,42. Es entspricht diese

Concentration ungefähr dem Salpetersäurehydrat: $NO^5, 4HO$. Bei wechselndem Druck ist jedoch die Zusammensetzung der bei constantem Siedepunkt überdestillirenden Säure verschieden, so dass kein eigenes Hydrat von obiger Zusammensetzung angenommen werden darf.

Die wichtigste Eigenschaft der Salpetersäure ist ihre stark oxydirende Wirkung, indem sie einen Theil ihres Sauerstoffs leicht abgiebt. So oxydirt sie mit Leichtigkeit die Kohle zu Kohlensäure, den Schwefel und die schweflige Säure zu Schwefelsäure, die Metalle zu Oxyden etc. Sie verdankt dieser Eigenschaft hauptsächlich ihre Verwendung in der Technik.

Eine andere wichtige Eigenschaft der Salpetersäure ist ihre nitrirende Wirkung, d. h. in gewissen wasserstoffhaltigen organischen Stoffen unter Bildung von Wasser 1, 2, 3 und mehr Atome Wasserstoff durch 1, 2, 3mal den Complex $NO^4 = NO^2$ zu vertreten. Eine Einwirkung dieser Art verläuft bei Darstellung der Schiessbaumwolle durch Behandlung von Cellulose (Baumwolle etc.) mit starker Salpetersäure.

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 3(NO^5, HO) = C^{12}H^7(NO^4)^3O^{10} + 6HO$$

oder:

$$C^6H^{10}O^5 + 3\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O = C^6H^7(NO^2)^3O^5 + 3H^2O.$$

Die Prüfung der Salpetersäure auf ihre Concentration geschieht durch das spec. Gewicht. Ausserdem muss aber die Salpetersäure für gewisse Zwecke auf verschiedene Verunreinigungen geprüft werden. Die gelbe Färbung der käuflichen rohen Salpetersäure kann bedingt sein durch geringe Mengen von Untersalpetersäure. Diese weist man dadurch nach, dass man zu der Salpetersäure etwas Chamäleonlösung zutropft. Tritt Entfärbung ein, so ist Untersalpetersäure vorhanden. Die gelbe Färbung der rohen Säure ist jedoch häufig auch bedingt durch die Anwesenheit von Chlorverbindungen oder von Jod. Zur Prüfung auf Chlor verdünnt man die Säure mit Wasser und giebt einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurer Silberlösung zu. Ein käsiger Niederschlag zeigt die Anwesenheit des Chlors an. Auf freies Jod prüft man mit Stärkekleister oder durch Schütteln der verdünnten Säure mit Schwefelkohlenstoff, welch letzterer bei Anwesenheit von Jod eine rothe Färbung annimmt. Schwefelsäure findet man durch Verdünnen der Säure mit viel Wasser und Zusatz von salpetersaurer Barytlösung, welche bei Anwesenheit von Schwefelsäure eine weisse Fällung bewirkt. In keinem Falle darf die Salpetersäure beim Verdunsten auf Platinblech oder einem Uhrglas einen Rückstand hinterlassen, woraus auf die Gegenwart feuerbeständiger Bestand-

theile, z. B. von schwefelsaurem Natron, das durch Ueberspritzen bei der Destillation in die Säure kommen kann, zu schliessen wäre.

4. Königswasser.

Das Königswasser, auch Salzsalpetersäure genannt, ist ein Lösungsmittel für eine Reihe von Metallen, die auch durch die stärksten Säuren nicht angegriffen werden, so für Gold, Platin, Iridium etc. Es wird bereitet durch Vermischen von 4 Thln. Salzsäure mit 1 Thl. Salpetersäure. Die Wirkung dieser Mischung ist die des Chlors, welches auch beim Erwärmen derselben frei wird nach der Gleichung:

$$NO^5,HO + 3HCl = NO^2 + 4HO + 3Cl$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\} O + 3HCl = NO + 2H^2O + 3Cl.$$

Das freiwerdende Chlor vereinigt sich mit dem zu lösenden Metall zu Chlormetall, welch letzteres dann in Lösung geht.

Unter Umständen hat das Königswasser auch oxydirende Wirkung. So wird z. B. Schwefel durch dasselbe zu Schwefelsäure, Arsen zu Arsensäure oxydirt etc.

Wenn man Königswasser erwärmt und die sich entwickelnden Dämpfe verdichtet, so erhält man zuerst Chloruntersalpetersäure $NO^2Cl^2 = NOCl^2$, eine bei -7^0 siedende Flüssigkeit, später eine Verbindung NOCl, die chlorsalpetrige Säure.

5. Darstellung der Salpetersäure.

Man stellt sich die Salpetersäure im Kleinen dar durch Uebergiessen von 1 Thl. Salpeter mit 1 Thl. englischer Schwefelsäure in einer Retorte. Letztere wird mit einer Vorlage verbunden und so lange erhitzt, bis der Rückstand ruhig fliesst. Die Salpetersäure bildet sich dabei nach der Gleichung:

$$KO,NO^5 + 2(SO^3,HO) = (KO, SO^3 + SO^3,HO) + NO^5,HO$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\K.H\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\} O.$$

Zur fabrikmässigen Darstellung der Salpetersäure bedient man sich ebenfalls des Kalisalpeters, häufiger aber des Natronsalpeters (Chilisalpeter) und der englischen Schwefelsäure. Die anzuwendenden Quantitäten betragen für 100 Gew-.Thle. englischer Schwefelsäure: 100 Gew.-Thle. Kalisalpeter oder 116 Gew-.Thl. Natronsalpeter *. Handelt es

* Bei Anwendung von Natronsalpeter nimmt man auf 1 Aequivalent desselben nur $1^1/_4-1^1/_2$ Aequivalente Schwefelsäure, während man auf 1 Aequivalent Kalisalpeter 2 Aequivalente Schwefelsäure nehmen muss.

sich um Fabrikation einer verdünnteren Säure, so wie sie z. B. in den Bleikammern verwendet wird, so kann man sich der Kammersäure von circa 54° B. bedienen, muss aber ihre Menge dem Verdünnungsgrade entsprechend vermehren.

Zur Destillation werden häufig die Galeerenöfen angewendet, in welchen eine Reihe von Glasretorten, die mit der Mischung des Salpeters und der Schwefelsäure beschickt sind, in Sandkapellen mittelst einer Feuerung erhitzt werden. Das Destillat wird in geräumigen Vorlagen aus Glas aufgefangen.

Nach einem anderen Verfahren wird mit dem Fig. 107 abgebildeten Apparat gearbeitet. C ist ein gusseiserner Kessel, 1,33 Meter im Durchmesser, 1 Meter tief, durch dessen obere Oeffnung der Salpeter und die Schwefelsäure eingegeben werden. Die Oeffnung wird mittelst eines Deckels verschlossen, der durch einen Kitt aus Thon und Gyps luftdicht auflutirt ist, ebenso der Ofen selbst mittelst des Deckels nn. Der Kessel steht durch ein eisernes, mit Lehm ausgefüttertes Ansatzrohr und das gläserne Verbindungsstück D mit den Condensationsvorrichtungen in Verbindung. Diese letzteren bestehen aus einer Reihe miteinander in Verbindung stehender Flaschen E, E′ E″ u. s. f. aus Steingut. Die Verbindung der einzelnen Flaschen miteinander geschieht durch die Steingut-Röhren F, F′ F″. Jede dieser Flaschen fasst 200—250 Liter, hat einen Hahn zum Ablassen der Säure und eine durch Stöpsel verschliessbare Oeffnung h, durch welche der Stand der Säure beobachtet

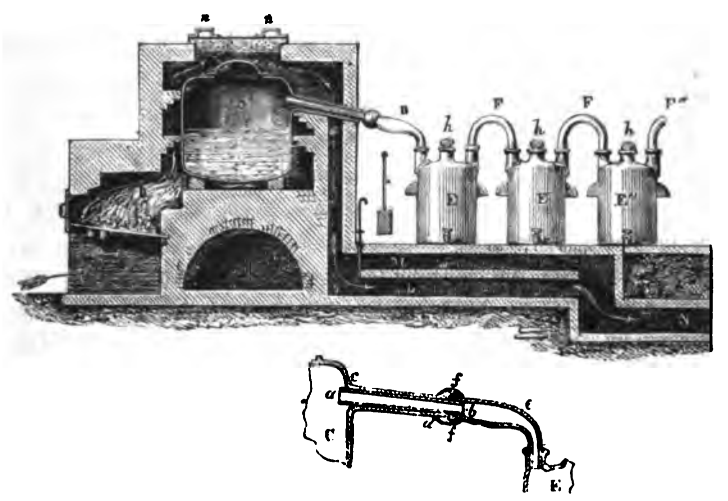


Fig. 107.

oder Wasser eingegossen werden kann. Ein Condensationssystem besteht aus 10—12 Flaschen, von welchen die ersten leer, die anderen

aber zur Verdichtung der letzten Reste der Salpetersäure mit wenig Wasser gefüllt sind. Der Kessel wird durch den Ofen B erhitzt. Die Feuerluft umspült den Kessel von allen Seiten und entweicht durch den Feuerkanal L N. Zu Anfang der Operation ist der Schieber am vorderen Ende des Feuerkanals so gestellt, dass die Verbrennungsgase durch den Kanal M entweichen müssen. Es hat dies den Zweck, die ersten Flaschen, in welchen die sehr heisse Salpetersäure sich verdichtet und welche in Folge dessen leicht springen würden, vorzuwärmen. Sobald der Boden der ersten Flaschen auf 8—12 Centimeter Höhe mit Salpetersäure bedeckt ist, wird der Schieber wieder in die Höhe gezogen, so dass die Feuerluft durch L entweicht. Die ersten gasförmigen Producte sind, falls concentrirte Schwefelsäure angewendet wurde, braunroth gefärbt. Es rührt dies daher, dass zu Anfang die noch in grossem Ueberschuss vorhandene Schwefelsäure einen Theil der Salpetersäure in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerlegt. In dem Maasse aber als die Schwefelsäure durch Einwirkung auf den Salpeter abgesättigt wird, verschwinden die rothen Dämpfe mehr und mehr, kommen aber ganz am Ende der Einwirkung in Folge eines Processes, der bei der Darstellung der rothen rauchenden Salpetersäure (S. 360) beschrieben ist, wieder zum Vorschein. Es kann an dieser Färbung der übergehenden Producte, die man durch den Glaseinsatz D beobachtet, der Verlauf der Operation beurtheilt werden.

Statt des Kessels hatte man früher und hat man auch jetzt noch an manchen Orten zwei cylindrische horizontal liegende Gusseisenretorten, die in ihrer oberen Hälfte zum Schutz gegen die Salpetersäuredämpfe mit einer Fütterung von feuerfesten Steinen versehen sind. Die Erhitzung zweier Retorten geschieht auf einem Ofen; die Verdichtung in einer ähnlichen Vorrichtung wie bei Fig. 107.

Die Rückstände werden nach beendeter Einwirkung und nachdem sie sich durch Erkaltung etwas zusammengezogen und von den Wandungen losgelöst haben, herausgenommen und bei Anwendung von gewöhnlichem Salpeter auf schwefelsaures Kali, bei Anwendung von Chilisalpeter auf neutrales Natronsulfat verarbeitet. Auch zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure können sie verwendet werden. Um Zeit zu ersparen, kann man beim Arbeiten mit Retorten die Rückstände auch herausnehmen, ohne deren Erkalten abzuwarten. Man braucht nur an der tiefsten Stelle des Deckels der Retorte eine kleine Oeffnung anzubringen, die während des Erhitzens durch einen Stöpsel geschlossen und mittelst Thon gedichtet sein muss. Nimmt man den Stöpsel nach beendeter Operation heraus, so fliesst der noch geschmolzene Rückstand aus und die Retorte kann sehr rasch von Neuem beschickt werden.

Zur Gewinnung von Salpetersäure neben Soda aus Chilisalpeter schlägt Walz vor, den Salpeter mit kohlensaurem Kalk innig zu mischen und das Gemisch unter gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserdampf in einer Retorte zu erhitzen. Die Salpetersäure destillirt über und wird in vorgelegten Verdichtungs-Apparaten aufgesammelt.

Das Bleichen der Salpetersäure. Die direct erhaltenen Producte sind durch einen Gehalt an Untersalpetersäure immer gelb gefärbt. Zur Entfernung dieser letzteren wird die Säure in Ballons Fig. 108 und 109 in einem auf 80—85° erhitzten Wasserbade so lange erwärmt, bis sie keine gefärbten Dämpfe mehr entwickelt. Die entweichenden Dämpfe werden in ein gemeinsames Rohr und aus diesem durch einen nicht erwärmten Ballon, in welchem sich etwas flüssige Säure verdichtet, in die Bleikammern oder in die Luft geleitet.

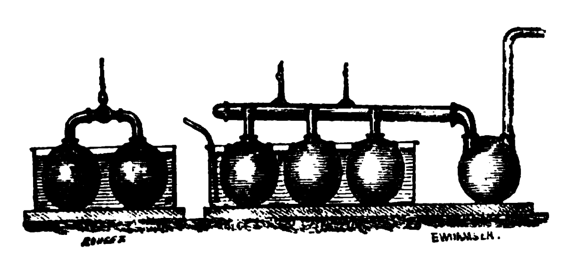


Fig. 108. Fig. 109.

Directe Gewinnung gebleichter Säure. Da bei der Destillation der Salpetersäure, wie schon oben erwähnt, nur zu Anfang und zu Ende der Operation braune Dämpfe entstehen, so kann man durch eine fractionirte Destillation die gefärbten Producte von den farblosen trennen. Zu diesem Zwecke setzt man den Glasansatz D′ Fig. 110, durch welchen die Dämpfe aus dem Kessel entweichen, mit dem Hahn G aus Steinzeug in Verbindung. Durch das eine Rohr desselben treten die Dämpfe ein und können durch Verstellung des Hahns G durch die beiden Röhren h resp. h′ nach Belieben in zwei verschiedene Ballons geleitet werden, von welchen der eine zur Aufnahme der gefärbten, der andere zur Aufnahme der farblosen Producte dient. Die Stellung des Hahns wird während der Destillation so regulirt, dass die gefärbten und farblosen Producte getrennt und nur in die für dieselben bestimmte Vorlage gelangen.

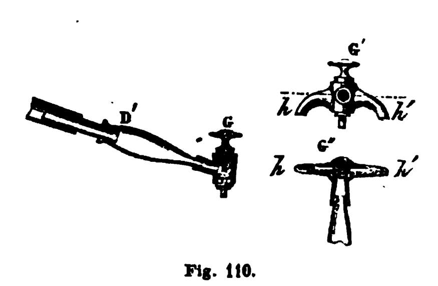


Fig. 110.

Denselben Zweck erreicht man auch mit der in Fig. 111 versinnlichten Vorrichtung. Das dreischenklige Rohr K K′ greift mit seinem einen Ansatz über das Ende des Glasansatzes des Kessels und kann so ge-

hoben oder gesenkt und abwechselnd mit zwei verschiedenen Vorlagen, für gefärbte, resp. farblose Säure in Verbindung gesetzt werden. Während das geneigte Ende mit der Vorlage in Verbindung steht, wird das andere mit einem Glasstöpsel verschlossen. Es ist möglich, bei Anwendung einer dieser Vorrichtungen eine Säure zu erhalten, die direct als gebleichte Waare in den Handel gebracht werden kann.

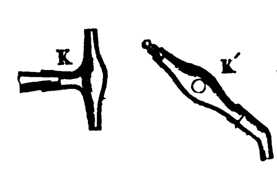
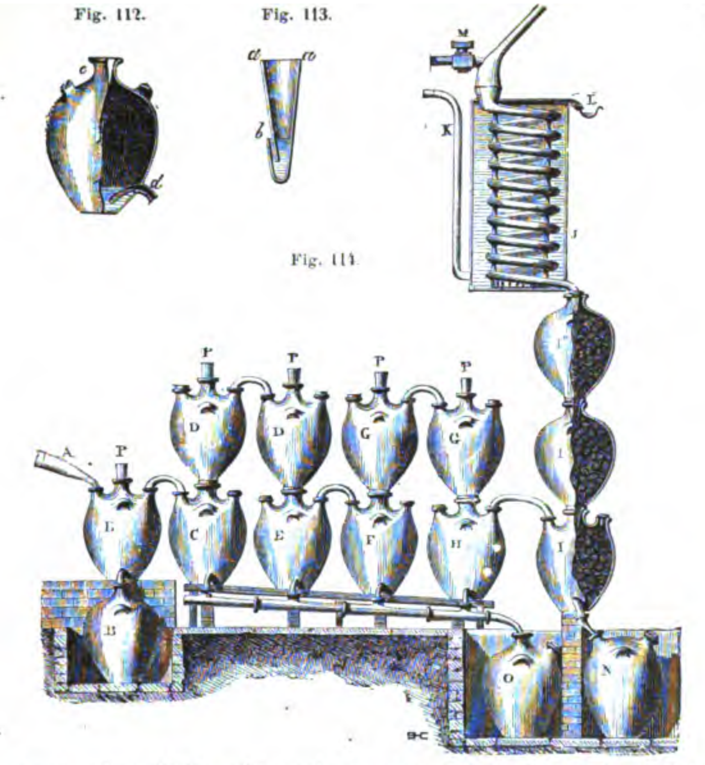


Fig. 111.

Verbesserte Condensationsvorrichtung von Devers und Plisson. Dieselbe ist Fig. 114 abgebildet. A ist der Glasansatz, durch welchen die Dämpfe der Salpetersäure aus den Entwicklungsapparaten, in diesem Falle gusseiserne Retorten, austreten. Das Ende dieses Ansatzes sitzt, luftdicht verkittet, in dem Tubus eines Ballons B, welcher auf einem Feuerkanal steht und, wie es bei Fig. 107 beschrieben, vorgewärmt werden kann. Die in dem Ballon B verdichtete Säure fliesst durch einen Heber ab, der Fig. 112 d zu sehen ist. Sein äusserer Schenkel ist kürzer als der innere, und es ist auf diese Weise unmöglich, dass sich der Ballon vollständig entleert und der hydraulische Verschluss unterbrochen wird. Aus B fliesst die Säure in den Recipienten B. Die Ballons C, E, F, H haben ganz dieselbe Einrichtung wie B, die in denselben verdichtete Säure fliesst durch die Heber in ein gemeinschaftliches Steingut-Rohr, durch welches sie in den Recipienten O gelangt. Auf dem ersten Ballon B sitzt ein Trichter, der die in Fig. 113 versinnlichte Einrichtung hat. Derselbe gestattet das Eingiessen von Wasser, ohne dass der hydraulische Verschluss unterbrochen wird. In den Tubulaturen der Flaschen C E F H sitzen die conisch verlaufenden, unten offenen Ballons D D G G, welche in ihren oberen Tubulaturen wieder Trichter P P tragen, die dieselbe Einrichtung wie der Fig. 113 gezeichnete besitzen. Die Dämpfe gelangen aus dem ersten Ballon B durch ein Rohr aus Steingut, welches luftdicht eingekittet ist, in den zweiten Ballon C, von hier in den darüber stehenden D, von da nach D E F G G H. Die Dämpfe machen auf diese Weise einen weiten Weg und werden dabei sehr vollständig verdichtet. Die verdichtete Säure fliesst aus den oberen Ballons D D G G in die unteren C E F H und aus diesen in den Behälter O. Man kann die Concentration der Säure reguliren und die Verdichtung der Dämpfe unterstützen dadurch, dass man von Zeit zu Zeit durch die Trichter P P kleine Partien Wasser oder ganz verdünnte Säure eingiesst. Die noch nicht condensirten Dämpfe gelangen aus dem letzten Ballon H in die drei über einander



Dämpfe aus dem Ballon J'' noch in eine Kühlschlange J aus Steingut treten lassen, durch welche von oben her durch den Hahn M ein ganz schwacher Strahl kalten Wassers hindurchfliesst und den Bimsstein berieselt. Der auf diese Weise fortwährend nass erhaltene Bimsstein begünstigt die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Untersalpetersäure, welche beiden Stoffe ja zu Anfang und Ende der Operation entstehen und bewirkt die Wiederbildung von Salpetersäure, die sich dann in dem Ballon N ansammelt.

Dieser neue Condensations-Apparat hat den grossen Vortheil, dass das Leeren und Wiederzusammensetzen desselben viel seltener, nur alle 2—4 Wochen, vorgenommen zu werden braucht, dass dadurch also bedeutend an Handarbeit erspart wird. Auch ist dem entsprechend der Verbrauch an Kitt ein viel geringerer. Die Condensation der Dämpfe ist endlich vollständiger als in jedem anderen Verdichtungs-Apparat.

Die Ausbeute beträgt auf 100 Thle. Natronsalpeter 120—130 Thl. Salpetersäure von 50 p.C. reinen Hydrats.

maligen Destillation unterworfen, wobei man zur Bindung des Chlors und allenfalls vorhandener Schwefelsäure ein oder zwei Procent salpetersaures Blei zusetzt.

6. Rothe rauchende Salpetersäure.

Wenn man 2 Aequivalente Salpeter mit 2 Aequivalenten Schwefelsäure vermischt und destillirt, so erhält man keine reine Salpetersäure, wie bei der Destillation von 1 Aequivalent Salpeter mit 2 Aequivalenten Schwefelsäure, sondern ein Gemisch von Untersalpetersäure und Salpetersäure, die rothe rauchende Salpetersäure, auch acidum nitricum fumans genannt. Die Bildung der grossen Menge von Untersalpetersäure rührt daher, dass in einer ersten Phase des Processes nach der S. 354 angeführten Gleichung saures schwefelsaures Kali und Salpetersäurehydrat gebildet wird. Erhitzt man nun aber weiter bis auf eine Temperatur von etwa 220°, so wird das saure schwefelsaure Kali in neutrales schwefelsaures Kali und Schwefelsäure zerlegt, welch letztere auf noch vorhandenen Salpeter einwirkt. Die dadurch freiwerdende Salpetersäure zerfällt aber bei dieser hohen Temperatur zum Theil in Sauerstoff und Untersalpetersäure, welch letztere mit übergeht und sich in der schon verdichteten Salpetersäure auflöst.

Die rothe rauchende Salpetersäure ist demnach zu betrachten als ein Gemisch von Salpetersäure und Untersalpetersäure. Sie ist äusserst ätzend und wirkt energisch oxydirend. Bei gelindem Erwärmen giebt sie die Untersalpetersäure ab, ein Verhalten, dessen man sich zur Darstellung letzterer Säure bedient. Wenn man die Säure ganz allmälig mit Wasser vermischt, so geht ihre Farbe vom Gelbroth durch Grün in's Blau über, bis nach Zusatz von noch mehr Wasser auch diese Farbe verschwindet und die Flüssigkeit farblos wird. Diese Farbenübergänge beruhen auf der vorübergehenden Bildung der blauen salpetrigen Säure durch Einwirkung des Wassers auf die Untersalpetersäure. Dabei treten rothe Dämpfe auf, welche theils von der Oxydation des bei der Reaction gebildeten Stickoxyds durch den Sauerstoff der Luft, theils von direct entstandener salpetriger Säure oder verdampfter Untersalpetersäure herrühren.

Nach Brunner stellt man die rothe rauchende Salpetersäure dar durch Destillation von 100 Thln. Salpeter und 100 Thln. engl. Schwefelsäure unter Beimischung von 3½ p.C. Stärkemehl, welches unter Bildung von Untersalpetersäure zersetzend auf die Salpetersäure ein wirkt.



stark oxydirenden und lösenden, theils ihrer nitrirenden Wirkung. Sie wird in grosser Menge verbraucht bei der Gewinnung der Schwefelsäure, der chemisch reinen Phosphorsäure aus Phosphor, der Jodsäure und Arsensäure; zum Beizen des Kupfers, der Bronce und des Messings, zur Trennung von Gold und Silber; in der Kupferstecherei zum Tiefätzen der Kupferplatten; zur Bereitung des Königswassers, welches als Lösungsmittel für Gold, Platin etc. Anwendung findet; zur Darstellung der salpetersauren Salze des Silbers (Höllenstein), Quecksilbers, Kupfers, Blei's, des Zinnchlorid's, des neutralen und basisch salpetersauren Wismuth's; zur Fabrikation reiner Oxalsäure, der Schiessbaumwolle, des Nitroglycerins, des Nitrobenzols, welches wiederum der Ausgangspunkt zur Darstellung des Anilins ist; zur Bereitung des Oxyanthracens, aus welchem das künstliche Alizarin gewonnen wird, der Phtalsäure, des Nitromannits, des Nitronaphtalins, des Martiusgelbs, der Pikrinsäure. Sie wird ferner verwendet zum directen Gelbfärben der Seide, Wolle und anderer thierischer Stoffe, zur Ueberführung des Stärkemehls in Dextrin; zur Zerstörung des Indigo's in der Kattundruckerei zum Zweck der Herstellung von Mustern; zur Darstellung einer Eisenbeize (Rouille), die zum Schwarzfärben der Seide verwendet wird etc.

Künstliche kohlensaure Wässer.

Unsere künstlichen moussirenden Wasser, Sodawasser, Selterserwasser sind aus gewöhnlichem Trinkwasser bereitet, welches aber unter einem Druck von etwa 4—6 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt ist. In Folge dessen enthält gutes Soda- oder Selterserwasser die 4—6fache Menge Kohlensäure, die ein gutes Trinkwasser unter gewöhnlichen Umständen günstigsten Falls enthalten könnte. Es ist selbstverständlich, dass ein derartiges, unter hohem Druck mit Kohlensäure gesättigtes Wasser in sehr gut verkorkten Flaschen aufbewahrt werden muss. Schliesst der Pfropfen nicht vollkommen luftdicht, so entweicht die Kohlensäure allmälig, ebenso und zwar unter starkem Aufbrausen plötzlich, wenn man den Pfropfen lüftet.

Darstellung. Zur Bereitung der kohlensauren Wässer sind sehr verschiedenartige Apparate in Anwendung, deren gebräuchlichsten einer in Folgendem beschrieben werden soll.

Der Apparat ist Taf. XI abgebildet und zerfällt in zwei Theile: den Apparat, in welchem die Kohlensäure entwickelt wird, von A bis E, und den, in welchem das Wasser mit der Kohlensäure gesättigt wird, von E bis n. A ist ein starkes Holzgefäss, welches innen mit Blei ausgeschlagen ist. Es enthält die Säure, Schwefelsäure oder Salzsäure *, die durch die Oeffnung bei a′ eingegossen werden kann. Diese Säure kann man durch Oeffnen des Hahns b′ durch das Bleirohr b in beliebiger Menge in das tiefer stehende Gefäss B fliessen lassen. Um in den Gefässen A und B denselben Druck zu haben, communiciren die oberen Theile derselben durch das Rohr aa.

Das Gefäss B ist meistens aus Gusseisen, seltener aus Holz, in jedem Falle aber mit Blei ausgeschlagen und enthält die zu zersetzenden kohlensauren Salze, kohlensauren Kalk oder kohlensaure Magnesia, welche durch eine verschliessbare Oeffnung bei b″ eingegeben und mit Wasser übergossen werden. Zur Beförderung der Kohlensäureentwick-

* Bei Anwendung von Kalkstein oder Marmor zur Entwicklung der Kohlensäure muss man, der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Kalkes wegen, immer Salzsäure nehmen.

in Bewegung gesetzt werden kann und durch welchen die durch b langsam zufliessende Säure sofort in dem ganzen Gefäss B vertheilt und mit den Kalksteinstücken in Berührung gebracht wird.

Der dabei verlaufende Process ist ein sehr einfacher: es wird die Kohlensäure durch die stärkeren Mineralsäuren aus ihrer Verbindung mit der Magnesia oder dem Kalk ausgetrieben. Für Schwefelsäure verläuft der Process nach der Gleichung:

$$MgO, CO^2 + SO^3, HO = MgO, SO^3 + HO + CO^2$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}CO\\Mg\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\Mg\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O + CO^2.$$

Für die Einwirkung der Salzsäure:

$$CaO, CO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + 2HCl = CaCl^2 + H^2O + CO^2.$$

Die in B sich entwickelnde Kohlensäure entweicht durch die Röhre c und gelangt durch dieselbe in das Waschgefäss C. Dasselbe ist aus Holz oder Gusseisen, innen ebenfalls mit Blei ausgeschlagen und nur bis etwas über die Hälfte mit Wasser angefüllt, durch welches der hindurchstreichenden Kohlensäure mechanisch mitgerissene Theilchen von Mineralsäure und Salzlösung entzogen werden. Die gewaschene Kohlensäure geht dann durch die Röhre dd in den Gasometer E, eine Glocke aus Eisenblech, die sich in dem Maasse aus dem Wassergefäss, in dem sie steht, hebt, als Kohlensäure unter dieselbe strömt. Andererseits senkt sie sich in dem Maasse, als in dem zweiten Theil des Apparates Kohlensäure verbraucht wird, und je nach dem Stand des Gasometers wird man den Zufluss der Säure von A nach B reguliren.

Das Gas wird aus dem Gasometer E mittelst der Pumpe E′, die durch die Kurbel F und die excentrische Scheibe h in Thätigkeit gesetzt wird, durch e e herausgesogen. Damit die Pumpe gleichmässig wirkt, ist das Schwungrad F′ angebracht. Durch dieselbe Pumpe E′ wird die Kohlensäure durch das mit Hahn p versehene Rohr p′ in den Condensator H gepresst. Zu gleicher Zeit saugt die Pumpe E′ durch den Hahn p und das Rohr f′ Wasser aus dem untenstehenden Gefäss f und drückt dieses Wasser gleichzeitig mit dem Gas in den Condensator H. Man kann durch Stellung des Hahns p den Zufluss des Wassers und der Kohlensäure genau reguliren, so dass man ganz nach Belieben ein sehr kohlensäurereiches oder ein kohlensäurearmes Wasser herstellen kann.

Um die Sättigung des Gases mit Kohlensäure zu befördern, ist in

dem Condensator ein Rührer ss angebrach
rades s' ebenfalls durch die Kurbel F in I

Der Grad der Sättigung und der in
Druck kann durch das Manometer r beoba
bis zu 10 Atmosphären, welcher Druck a
ten wird. Gewöhnlich sättigt man bei e
sphären. Sollte während des Abziehens
oder abnehmen, so kann man durch Dr
vorhin erwähnt wurde, je nachdem m
säure zuströmen lassen.

Man kann die Lösung der Kohle
wenn das Wasser warm ist, sehr be
Trinkwasser, ehe es in den Condensator
rohr aus Zinn gehen lässt, welches i
Brunnenwasser steht.

Verfüllung auf Flaschen. Be
gesättigten Wassers wird jede Flasch
sung gestellt, welche den Arbeiter b
umhergeschleuderten Glasstücken sc
drückt gegen eine kleine Kautschuk
bis zum Hals der Flasche geht. In
serleitungsrohres wird bei l' ein vo
L gelegt. Man öffnet alsdann den
die Luft durch den Hahn n entwe
dringt.

Sobald eine Flasche bis zum
der Hahn m geschlossen und durc
gedrückt, der, indem er durch de
gedrückt wird und leicht in die C
er sich wieder ausdehnt und die

Durch Herunterlassen des E
ausgenommen werden. Sie wird a
2 gebogene Eisenstangen o und
Drahtes oder eines Bindfadens d

Mit diesem Apparat, der
man pro Tag 3000 Flaschen k

Als Materialien zur Entwic
im Grossen meist des Kalkstei
Salzsäure, häufig auch der Kre
Schwefelsäure zersetzt. Zur
gut das doppeltkohlensaure N



etc. bereitet ist und welcher Geruch sich dem kohlensauren Wasser mittheilt, wenn das Gas vor der Absorption nicht durch Waschen mit Wasser gereinigt wird.

Gressler und Wachler empfehlen die Anwendung der Kohlensäuro, welche bei der Gährung gebildet wird, ganz besonders zur Herstellung moussirender Getränke.

Mit wenigen Worten sei hier noch der Siphon's Erwähnung gethan, welche es ermöglichen, aus einer Flasche beliebig viel kohlensaures Wasser herauszunehmen, ohne dass dabei, wie dies beim Lüften des Korkes unvermeidlich ist, Kohlensäure in die Luft entweicht.

Die Einrichtung ist zu ersehen aus Fig. 115 und 116, welche beide dasselbe (Fig. 116 nur den oberen Theil von Fig. 115 in vergrössertem Maassstabe) darstellen. A C F ist ein Gehäus von Zinn, welches über der Oeffnung der Flasche mittelst eines Kittes luftdicht befestigt ist. Eine cylindrische Höhlung communicirt mit dem Glasrohr D, welches bis beinahe auf den Boden der Flasche reicht. Das letztere ist nach aussen durch ein Ventil B verschlossen, welches durch eine Spiralfeder gegen die Verengerung der cylindrischen Höhlung gepresst wird und welches, indem es durch einen Druck auf den Knopf A herabgedrückt wird, einen freien Raum lässt, durch welchen das Wasser, das von innen durch die eigene Kohlensäure in dem Rohr D in die Höhe gepresst wird, in den Ansatz C gelangen und entweichen kann.

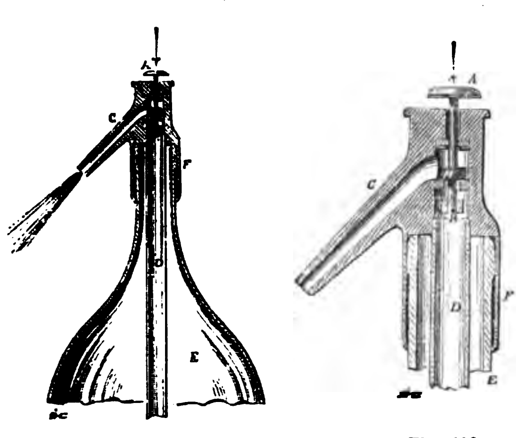


Fig. 115. Fig. 116.

Sowie man bei A aufhört zu drücken, wird das Ventil durch die Spiralfeder wieder gehoben, gegen die Verengerung der cylindrischen Höhlung gepresst und verschliesst dann die Flasche.

Ein anderer Verschluss für Sodawasserflaschen, der denselben Zweck wie derjenige der eben beschriebenen Vorrichtung hat, ist Fig. 117 abgebildet.

Das Gehäuse A D F, ebenfalls über der Mündung der Flasche angebracht, hat einen Ansatz D, der einerseits mit dem Aeusseren, an-

dererseits mit dem Inneren der Flasche communicirt, falls das Ventil C geöffnet ist. Dieses Ventil ist, sich selbst überlassen, verschlossen und zwar wird es durch eine Spiralfeder, die sich in der cylindrischen Höhlung B befindet, gegen die Mündung von D gepresst. Durch Drücken auf den Knopf A öffnet sich das Ventil, und das Innere der Flasche communicirt mit der Umgebung. Aus der Figur ist leicht zu ersehen, dass durch D blos Kohlensäure entweichen könnte, falls man das Ventil bei aufrechter Stellung der Flasche öffnen würde. Will man desshalb von dem kohlensauren Wasser ausfüllen, so muss die Flasche umgedreht, mit der Mündung nach unten gestellt werden. Oeffnet man dann das Ventil C, so entweicht durch D blos Wasser, welches alsdann bequem in einem untergestellten Glase aufgesammelt werden kann.



Fig. 117.

Die Füllung dieser Flaschen mit kohlensaurem Wasser ist weit einfacher als die Füllung zu verkorkender Flaschen. Fig. 118 giebt ein Bild des Apparates, dessen man sich zur Füllung der Flaschen mit Siphon's, wie sie Fig. 115 und 116 abgebildet sind, bedient. Ein Gestell A A trägt mit Hülfe eines Stativ's B die Röhre F, welche mit einem Gefäss, das das kohlensaure Wasser enthält, communicirt. Nahe der Mündung dieses Rohres befindet sich ein Hahn c, welcher doppelte Durchbohrung hat. Das äusserste Ende des Rohres F bildet ein conisch erweiterter Ansatz, in welchen hinein die ebenfalls conisch verlaufende Mündung des Siphons der Flasche genau passt. Die Flasche D selbst liegt in einem Gehäuse, welches vermittelst eines Hebelarmes mit dem Fusstritt G in Verbindung steht. Sowie man diesen Fusstritt herabdrückt, wird der Knopf des Ventils gedrückt und dasselbe öffnet sich. Oeffnet man dann den Hahn C, so tritt aus F das kohlensaure Wasser durch die Röhre, die bis fast auf den Boden der Flasche reicht, in die Flasche. Es tritt aber sehr bald ein Moment ein, in welchem die in der Flasche noch befindliche Luft so stark comprimirt ist, dass sie dem einströmenden Wasser das Gleichgewicht hält, so dass kein Wasser mehr in die Flasche dringen kann. Diese comprimirte Luft

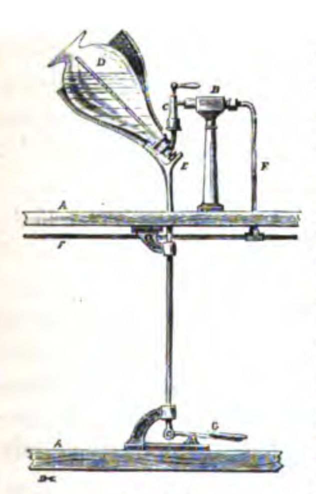


Fig. 118.

Röhre F abgesperrt ist, das Innere der Flasche aber mit der umgebenden Luft communicirt, so dass die comprimirte Luft nach aussen entweichen kann. Sowie die Luft entwichen ist, stellt man den Hahn wieder so, dass das Wasser wieder in die Flasche einströmt, lässt dann die Luft noch ein-, höchstens zweimal entweichen, um sie fast vollständig mit Wasser anfüllen zu können.

In ganz ähnlicher Weise werden die Flaschen, deren Siphon Fig. 117 abgebildet ist, gefüllt.

In grossen Sodawasserfabriken, in welchen zur Sommerszeit täglich 15000 bis 45000 Flaschen Sodawasser fabricirt werden, geschieht die Füllung auf grossen Gestellen A A Fig. 119 mit einer grossen Anzahl

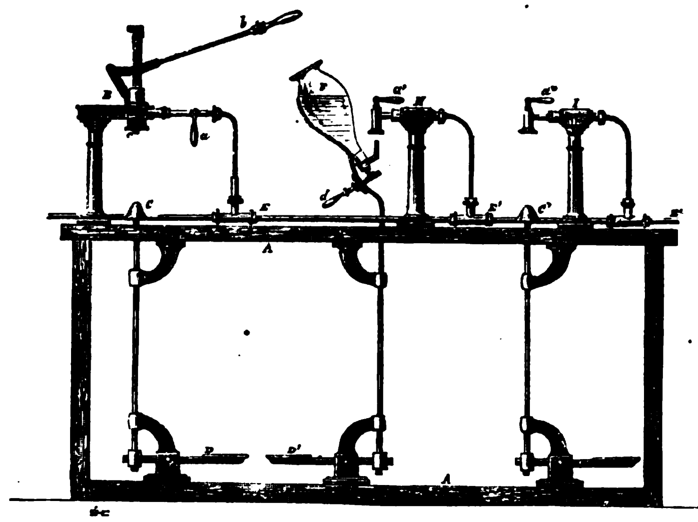


Fig. 119.

von Stativen, die zur Füllung von Flaschen mit verschiedenem Verschluss eingerichtet sind; B C bis E für Flaschen mit Korkstöpsel, H bis E′ für Flaschen mit dem Verschluss Fig. 115 und 116, I bis E″ für den Verschluss Fig. 117.

Es empfiehlt sich, die Flaschen vor dem Füllen auf 10 bis 16 Atmosphären Druck zu prüfen, damit das Springen derselben in dem Füllraum selbst, in welchem viele Arbeiter gefährdet werden, möglichst vermieden wird. Der Condensator, in welchem das Wasser mit der Kohlensäure gesättigt wird, ist vor Gebrauch auf 20 Atmosphären Druck zu prüfen. Die Prüfung selbst ist ohne jede Gefahr, da sie vermittelst Wasser ausgeführt wird und das Wasser so wenig Elasticität hat, dass

wenn ein mit Wasser gefülltes Gefäss unter zu starkem Druck springt, ein Umherschleudern der Stücke des geborstenen Gefässes nicht eintritt.

Dass mittelst dieses Apparates auch andere moussirende Getränke: künstliche Schaumweine, Limonade gazeuse, künstliche Säuerlinge etc. bereitet werden können, liegt auf der Hand; man hat blos in den Condensator eine Flüssigkeit eintreten zu lassen, welche die für das zu bereitende Getränk nöthigen Bestandtheile mit Ausnahme der Kohlensäure gelöst enthält.

PAYEN berechnet die Kosten der Sodawasserbereitung wie folgt:

Bei einer täglichen Production von 24000 Siphon's.

1000 Kilogr. Schwefelsäure, das Hundert zu 3 Rthlr. 22 Sgr.	37 Rthlr.	10 Sgr.
1000 Kilogr. Kreide, das Hundert zu 16 Sgr. . . .	5 „	10 „
Arbeitslohn, Transportkosten, Administration, Reparaturen etc.	128 „	— „
Gesammtausgaben	170 Rthlr.	20 Sgr.

Da demnach die 24000 Siphon's auf 170 Rthlr. 20 Sgr. zu stehen kommen, so kostet jede Flasche kohlensauren Wassers, bei 5—6 Atmosphären gesättigt, 2½, höchstens 3 Pfennige. Verkauft man das Stück mit Abzug des Preises der Flasche für 9 Pfennige, so hat man einen Reingewinn von circa 70 p. C.

Zur Darstellung des kohlensauren Wassers im Kleinen bedient man sich am besten des LIEBIG'schen Kruges. Derselbe besteht aus einem dickwandigen, starken Krug aus Steingut, dessen Inneres durch einen Siebboden in 2 Abtheilungen, getheilt ist. Die obere wird durch den Hals der Flasche mit Wasser zu etwa ¾ angefüllt, die untere durch ein seitlich angebrachtes Ansatzrohr zuerst bis zum Ansatzrohr mit Wasser, dann mit doppeltkohlensaurem Natron und Weinsäure beschickt. Werden nun die beiden Oeffnungen der Flaschen verschlossen, so steigt die sich aus dem doppeltkohlensauren Natron durch Einwirkung der Weinsäure entwickelnde Kohlensäure durch den Siebboden in die obere Abtheilung und wird von dem sich darin befindenden Wasser absorbirt. Den Verschluss der Mündung der Flasche bildet ein Ansatz von ganz ähnlicher Einrichtung wie der Fig. 115 und 116 S. 365 beschriebene. Durch Drücken auf den Knopf dieses Ansatzes strömt das kohlensaure Wasser aus der Flasche aus.

Einen anderen Apparat zur Darstellung kohlensauren Wassers im Kleinen hat FÈVRE * construirt.

Sollen Säuerlinge künstlich dargestellt werden, so muss dem

* Derselbe ist abgebildet und beschrieben in: »BOLLEY, chem. Technologie des Wassers S. 109.«

in Qualität und Quantität möglichst entspricht. So sollten z. B. in dem Selterser Wasser auf 1 Pfd. Wasser enthalten sein:

Chlornatrium	17,23	Gran.
Chlorkalium	0,29	„
Schwefelsaures Natron	0,26	„
Phosphorsaurer Kalk	Spur	„
Phosphorsaure Thonerde	Spur	„
Phosphorsaures Natron	0,26	„
Fluorcalcium	Spur	„
Doppelt kohlensaures Natron	9,77	„
Doppelt kohlensaurer Kalk	2,67	„
Doppelt kohlensaure Magnesia	2,56	„
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,11	„
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	Spur	„
Bromnatrium	Spur	„
Kieselsäure	0,25	„

Es sind also hauptsächlich Chlorsalze und kohlensaure Salze, welche dem Wasser zur Bereitung des künstlichen Selterser Wassers zugesetzt werden müssen. Die einfach kohlensauren Salze gehen dabei mit der überschüssigen Kohlensäure in doppelt kohlensaure über.

Borsäure.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen. 3. Eigenschaften. 4. Darstellung. 5. Reinigung. 6. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Der erste, welcher Borsäure unter den Händen hatte, ist BECHER, welcher 1674 ein „flüchtiges Salz“ beschreibt, das beim Erhitzen von Vitriolöl mit Borax entsteht. Genau und sicher wird jedoch die Darstellung dieser Säure erst von HOMBERG 1702 beschrieben. STAHL und LEMERY gaben neue Darstellungsmethoden für dieselbe an; ihre Zusammensetzung wurde von GAY-LUSAC, THÉNARD und DAVY und von BERZELIUS festgestellt.

Während man in früherer Zeit nur eine Quelle für die Borsäure kannte: den von Asien aus in den Handel kommenden Tinkal, entdeckte HÖFER 1777 die Borsäure im Lagone di Monte rotondo in Toscana; 1788 wurde sie von WESTRUMB im Boracit entdeckt. Technisch verwerthet wurde sie zum ersten Mal im Jahre 1776.

2. Vorkommen.

Die Borsäure findet sich in der Natur als Borsäurehydrat und in Form verschiedener Salze. Das Borsäurehydrat:

$$BoO^3,3HO = \left.\begin{matrix} Bo \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3$$

heisst Sassolin und findet sich in vulkanischen Gegenden zugleich mit Schwefel. Grosse Mengen Borsäure dringen auf der liparischen Insel Volcano und an einzelnen Stellen Toscana's in weitverzweigten Spalten zugleich mit Wasserdampf an die Erdoberfläche. Diese Dampfquellen, welche Suffionen oder Fumarolen genannt werden, bilden Sümpfe und kleine Seen, in welchen sich die aufsteigende Borsäure auflöst.

Ueber die Entstehung der Borsäure im Innern der Erde sind schon verschiedene Ansichten aufgestellt worden. DUMAS leitet dieselbe ab von der Zersetzung eines in der Tiefe sich findenden Lagers von Schwefelbor durch eindringendes Meerwasser, wobei als Nebenproduct Schwe-



kung von Salmiakdämpfen auf borsaure Salze, R. WAGNER und WARINGTON, durch Zersetzung von Borstickstoff durch Wasser, wobei Ammoniak und Borsäure gebildet wird. BISCHOF und nach ihm BECCHI glauben, dass die Borsäure in der Tiefe durch Einwirkung überhitzten Wasserdampfs auf borsäurehaltige Mineralien, hauptsächlich Turmalin, frei gemacht werde.

Die Fumarolendämpfe bestehen nach PAYEN aus mechanisch mitgerissenen festen Stoffen: schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Ammoniak, schwefelsaurem Eisenoxyd und -oxydul schwefelsaurem Manganoxydul, Thonerde, Salzsäure, organischer Substanz, Thon, Sand und etwas Borsäure und einem eigenthümlichen ätherischen Oel, ferner einer Reihe von Gasen. Die letztere Zusammensetzung, die eine variable ist, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

	I	II	III
Schwefelwasserstoff . . .	4,1	3,7	85,1
Kohlensäure	91,6	90,7	
Sauerstoff	0	0	2,7
Stickstoff und brennbares Gas	4,3	5,6	12,2.
	100	100	100

Die nicht absorbirbaren Gase bestehen nach ihm aus:

Stickstoff	43,35
Wasserstoff . . .	28,56
Sumpfgas	28,09
	100.

LEBLANC und DEVILLE fanden bei ihren Untersuchungen auf 6,4 p.C. Schwefelwasserstoff 93,6 p.C. Kohlensäure.

Ausser als freie Borsäure findet sie sich noch in einer grossen Zahl von Mineralien als borsaures Salz. So im Borax oder Tinkal (borsaures Natron), im Boracit (borsaure Magnesia mit Chlormagnesium), Borocalcit (borsaurer Kalk), Boronatrocalcit (borsaures Natron mit borsaurem Kalk), Hydroboracit (borsaurer Kalk mit borsaurer Magnesia), Lagonit (borsaures Eisenoxyd), Larderellit (borsaures Ammoniak). Endlich findet sich die Borsäure in einer Reihe von Silicaten, wie Datolith, Turmalin etc.

3. Eigenschaften.

Die Borsäure des Handels ist ein Hydrat von der Zusammensetzung $BoO^3, 3HO = \left.\begin{matrix}Bo\\H^3\end{matrix}\right\} O^3$. Sie bildet weisse schuppige, glänzende Krystalle, die bei schwachem Erhitzen zuerst die Hälfte, beim Glühen sämmtliches

Erkalten zu einem farblosen Glase erstarrt. In kaltem Wasser löst sie sich in nicht bedeutender Menge auf: 1 Thl. Borsäure braucht zur Lösnng 25,6 Thle. Wasser von 15°, jedoch nur 2,9 Thle. von 100°. Auch in Alkohol und Holzgeist ist sie löslich. Diese Lösungen brennen mit grüner Flamme. Die wässrige Lösung der Borsäure hat einen nur ganz schwach sauren Geschmack, färbt blaues Lakmuspapier nur weinroth, Curcumapapier rothbraun. Während demnach die wässrige Borsäure eine nur schwache Säure ist, treibt die wasserfreie Borsäure in der Glühhitze fast alle übrigen, auch die stärksten Säuren aus. Wenn man eine wässrige Lösung der Borsäure destillirt, so gehen mit den Wasserdämpfen beträchtliche Mengen von Borsäure über. Die wässrige Borsäure ist demnach auch flüchtig, während die wasserfreie vollkommen feuerbeständig ist.

4. Darstellung der Borsäure.

Die Hauptmenge der Borsäure wird in Toscana aus den Suffionen oder Fumarolen gewonnen. In welchem Grade diese Borsäureindustrie sich gehoben hat, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung (R. Wagner, chem. Fabrikindustrie S. 357.):

1839	wurden	producirt	717333	Kilogr.
1846	„	„	1,000000	„
1855	„	„	1,333333	„
1857	„	„	1,633333	„
1862	„	„	2,000000	„

In neuester Zeit producirten die Erben des Grafen Larderel über 2,250000 Kilogr.

Ueber einer Anzahl von zwei, drei bis vierzehn Fumarolen werden gemauerte Bassins, lagoni genannt, A B, C D, E F, G H Fig. 1 und 2 Taf. XII treppenartig übereinander angelegt. Durch die Röhren a, b, c kann der Inhalt des obersten Bassins in das zweite, aus diesem in das dritte u. s. f. geleitet werden. In das oberste Bassin wird aus einer benachbarten Quelle frisches Wasser geleitet oder mittelst einer eigenen Maschine gepumpt. Die Gase und Dämpfe der Fumarolen durchdringen von unten her das Wasser, das sich in dem Bassin befindet, und bewirken darin oft eine so heftige Bewegung, dass das Wasser 1, 2 und 3 Meter hoch in die Höhe geschleudert wird. Nach 24 Stunden lässt man die trüb gewordene Flüssigkeit durch b in das zweite Bassin C D abfliessen, während man das erste von Neuem mit frischem Wasser füllt. Nach weiteren 24 Stunden kommt der Inhalt des zweiten Bassins C D in das dritte E F, der Inhalt des ersten in das zweite u. s. f.

Fig. 2 und 3, in welchen sie so lange ruhig stehen bleibt, bis sich die erdigen Bestandtheile zu Boden gesetzt haben. Alsdann wird sie decantirt und in die Abdampfpfannen L, M, N, O, P, Q, deren gewöhnlich 16, je zwei und zwei treppenartig übereinander, stehen. Die Erhitzung dieser Pfannen geschieht durch die Gase und Dämpfe von Fumarolen, die ihrer ungünstigen Lage wegen sonst nicht verwerthet werden können. Diese Fumarolen werden in einem Gehäuse aus Holz gefasst und von da in gemauerten unterirdischen Kanälen unter die Abdampfpfannen geleitet. Sie treten zuerst unter die am tiefsten stehenden Q Q, von da unter die folgenden u. s. f., bis sie unter sämmtlichen Pfannen circulirt sind. Das verdichtete Wasser sammelt sich auf dem Boden des gemauerten und mit Cement verstrichenen Dampfraumes an, während die nicht condensirten Producte, nachdem sie unter der letzten Pfanne circulirt sind, in die Luft geleitet werden. Die Abdampfpfannen selbst haben Quadratform mit 2,9 Meter Seitenlänge und 33 Centimeter Tiefe und ruhen auf Holzträgern. Die aus dem letzten Reservoir K decantirte Flüssigkeit wird in die acht ersten Pfannen LL, MM, NN, OO vertheilt und darin 24 Stunden lang erhitzt. Dabei concentrirt sich die Flüssigkeit von 1,3° auf ungefähr 2½°. Man bringt sie dann durch Decantation in die vier folgenden Pfannen P P Q Q, in welchen sie wieder 24 Stunden bleibt und auf 5° concentrirt wird und endlich in die vier letzten Pfannen *, in welchen während 24 Stunden die Concentration der Flüssigkeit auf 10° steigt. Die Temperatur der Flüssigkeit nimmt auf diesem Wege, da die Dämpfe unten zugeleitet werden, fortwährend zu. Sie beträgt in den acht ersten Pfannen 60—71°, in den vier folgenden 75°, in den vier letzten 80° C. In allen diesen Pfannen bilden sich krystallinische Krusten von Gyps, welche von Zeit zu Zeit beseitigt werden müssen. Die in den letzten Pfannen auf 10° concentrirte Flüssigkeit wird durch die Trichter R R (Fig. 2, 3 und 4) in die Krystallisirgefässe S S gegossen. Dieselben bestehen aus hölzernen Tonnen, die mit Blei ausgeschlagen sind. Nach 24 Stunden ist die Krystallisation beendigt, die Mutterlauge wird decantirt und einige Stunden vor Beendigung einer Concentration von Neuem auf die vier Abdampfpfannen PP, QQ vertheilt. Die Krystalle werden auf die Körbe J J, Fig. 4 geschöpft und, nachdem sie 24 Stunden zum Abtropfen gestanden haben, auf dem aus feuerfesten Steinen gemauerten Boden C C eines grossen Trockenofens Fig. 5 ausgebreitet. Die Erhitzung geschieht auch hier

* In der Fig. 2 und 3 sind des Raumes wegen nur 12 Pfannen gezeichnet.

gebreitete Borsäureschicht wird von Zeit zu Zeit umgewendet und ist nach 24 Stunden trocken. Ein derartiger Apparat liefert in einer Operation 90 Kilogramm Borsäure.

Taf. XII, Fig. 6, zeigt einen in neuerer Zeit eingeführten, verbesserten Abdampfapparat. Nachdem die Flüssigkeit in den Reservoirs A B zum Absitzen gestanden hat, wird sie in eine Pfanne C decantirt und gelangt von hier aus auf eine 45—50 Meter lange, 2 Meter breite, geneigte Fläche D E, die aus Bleiblech besteht und deren Ränder in die Höhe gebogen sind. Die Fläche ist wellenförmig gebogen, ruht auf Holzträgern und wird durch Fumarolendampf erhitzt. Indem die borsäurehaltige Flüssigkeit über diese erwärmte Fläche herabfliesst, kommt sie unten so concentrirt an, dass sie zur Krystallisation hingestellt werden kann. Sie wird in dem Behälter F aufgesammelt und dann auf dieselbe Art und Weise weiter behandelt, wie es oben beschrieben wurde. Der Fumarolendampf tritt zuerst unter den Behälter F, von da unter die tiefste Stelle der geneigten Bleifläche, steigt unter dieser in die Höhe und zuletzt unter die Abdampfpfanne C.

Es sind zur Zeit die folgenden zehn Borsäurefabriken in Thätigkeit: Monte Cerboli, Larderello, San Federigo, Castel Nuovo, Sasso, Monte Rotondo, Lustignano, Serrazano, Lago, San Eduardo. Jede dieser Fabriken hat 8, 15, 17, 30 bis 35 Lagunen von 10—20 Meter Durchmesser.

Es sei hier noch erwähnt, dass man neuerdings auch das Wasser des $7\frac{1}{2}$ Hectaren grossen See's des Monte rotondo auf Borsäure verarbeitet. Dasselbe enthielt ursprünglich $\frac{1}{2000}$ Borsäure, wurde aber dadurch allmälig auf $\frac{2}{1000}$ Borsäuregehalt concentrirt, dass man den See mit einem Graben umgab, welcher die Quellwasser und Regenwasser, welche sich früher in den See ergossen, aufhielt. Indem das Wasser fortwährend verdunstet und von unten Fumarolendampf zuströmt, ohne dass frisches Wasser zufliesst, findet eine allmälige Concentration des Wassers statt.

In neuerer Zeit werden künstliche Suffioni in der Weise angelegt, dass man eine Art artesischen Brunnens bohrt und über demselben Lagunen anlegt. Nach Durval sind in der Nähe von Monte Rotondo auf Tiefen von 50—60 Meter künstliche Suffionen erbohrt, welche jährlich über 200000 Kilogramm Borsäure liefern.

Die Gewinnung der Borsäure aus Boracit, welche in Stassfurt kurze Zeit eingeführt war, ist wieder aufgegeben. Der dort vorkommende Boracit wird direct an Töpfer etc. verkauft.



gewonnene Borsäure ist noch nichts weniger als rein, sie enthält je nach den Bestandtheilen der Dämpfe und der Art und Weise der Leitung der Operationen des Abdampfens verschiedene Verunreinigungen. Folgende Zusammenstellung von PAYEN zeigt die wechselnde Zusammensetzung der rohen Borsäure:

Krystallisirte Borsäure . .	74,00—84,00 p. C.	(= 41,5-47 wasserfreie Säure)
Hygroscopisches Wasser .	7,00— 5,75 „	
Schwefelsaure Ammoniak-Magnesia	14,00— 8,00 „	
Schwefels. Kalk, Thon, Sand, Schwefel	2,40— 1,25 „	
Organ. Substanz, äther. Oel, Eisenchlorür, Salmiak, Salzsäure etc.	2,60— 1,00 „	
	100,00 100,00	

Folgende Zusammenstellung enthält zwei Analysen von H. VOHL:

Krystallisirte Borsäure . . .	80,0912	86,1924
Hygroscopisches Wasser . . .	4,5019	1,5240
Schwefelsäure	9,6135	7,8161
Kieselsäure	0,8121	0,0861
Sand	0,2991	0,4154
Eisenoxyd	0,1266	0,0431
Manganoxydul	0,0031	Spuren
Thonerde	0,5786	0,1736
Kalk	0,0109	Spuren
Magnesia	0,6080	Spuren
Kali	0,1801	0,4134
Ammoniak	2,9891	3,0899
Natron	7,0029	Spuren
Chlornatrium	0,1012	0,0321
Organ. Substanz und Verlust .	0,0918	0,0449

Da es unstreitig von grossem Vortheil wäre, wenn die rohe Borsäure direct nach ihrer Bereitung gereinigt würde, indem dann die Handelswaare von constanterer Zusammensetzung wäre und auch, bei einem Gehalt von durchschnittlich 21 p. C. Verunreinigungen, bedeutend an Transportkosten erspart würde, hat PAYEN vorgeschlagen die Säure an Ort und Stelle zu reinigen. Nach ihm wird, ehe die Lauge in die Krystallisirgefässe kommt, um Sand und Thon fern zu halten, sehr vorsichtig decantirt und die aus der klaren Flüssigkeit abgeschiedene Kry-

erhaltene Waschwasser wird gesammelt und die daraus wiedergewonnene Borsäure zum Reinigen der übrigen verwendet. Die letzten Mutterlaugen könnte man nach ihm mit Kalkhydrat destilliren, das dabei übergehende Ammoniak in Wasser oder Schwefelsäure von 54° B. auffangen und auf diese Weise als Nebenproduct Ammoniakwasser oder schwefelsaures Ammoniak gewinnen. Ausserdem empfiehlt PAYEN die gereinigte Säure bei 100° so lange auszutrocknen, bis sie die Hälfte ihres Krystallwassers abgegeben hat. Da 100 Kilogr. einer nach der angegebenen Methode gereinigten und getrockneten Säure mehr als 150 Kilogramm der rohen Säure entsprechen, so würde sich die Anwendung dieses Verfahrens an Ort und Stelle jedenfalls rentiren.

Zur Reinigung der rohen Borsäure schlägt CLOUET vor, dieselbe mit 4 p. C. Salpetersäure zu vermischen, einige Stunden damit stehen zu lassen und dann in einem Ofen zu erhitzen. Dadurch werden die organischen Substanzen zerstört, die Ammoniaksalze verflüchtigt.

Gewöhnlich wird die Borsäure durch Umkrystallisiren gereinigt, auch behandelt man ihre Lösungen hie und da mit Thierkohle.

6. Anwendung.

Die hauptsächlichste Verwendung findet die Borsäure zur Fabrication des Borax. Sie wird ferner verwendet zum Glasiren von Porzellan; eine Lösung von 1 Thl. Borsäure in 100 Thln. Wasser zum Tränken der Dochte zur Stearinkerzenfabrikation. Sie dient ferner zum Aetzen von Eisen und Stahl, zur Darstellung von Flintglas, gewisser Chromgrün-Farben etc. Auch hat man vorgeschlagen, aus dem Natronsalpeter die Salpetersäure mit Borsäure auszutreiben und nebenbei Borax zu gewinnen. Endlich findet sie auch in chemischen Laboratorien Verwendung.

Borax.

1. Geschichtliches und Vorkommen. 2. Zusammensetzung und Eigenschaften. 3. Gewinnung. 4. Reinigung. 5. Anwendung.

1. Geschichtliches und Vorkommen.

Der Borax wird zum ersten Mal in den Schriften GEBER'S, des arabischen Chemikers, erwähnt, und auch die Alchemisten des 13. und 14. Jahrhunderts scheinen ihn gekannt zu haben, waren aber fast ausnahmslos der Ansicht, dass er ein Kunstproduct sei. Die richtige Ansicht über seine Gewinnung, sowie seine chemische Constitution drang erst in der Mitte des 18. Jahrhunderts durch, namentlich in Folge der Untersuchungen, die BARON 1747 über diesen Gegenstand veröffentlichte. Der Borax findet sich fertig gebildet in dem Wasser einiger Seen China's, Indien's, Persien's, Californien's und Südamerika's. Das Wasser dieser Seen liefert beim Verdunsten durch die Sonnenwärme eine feste, krystallinische Krystallkruste, Tinkal genannt, die von China und Indien aus nach Europa exportirt wird.

Man hat in Peru eine Borax-haltige Verbindung * von Borsäure mit Kalk und Natron entdeckt, die eine weissliche, leichte, weiche, blättrige Masse bildet und folgende Zusammensetzung hat:

---

* Es ist dies jedenfalls ein Gemisch von Borocalcit und Boronatrocalcit, für welche HAYES, resp. DICK folgende Analysen mitgetheilt haben:

I. Borocalcit (HAYES)

Borsäure	46,11
Kalk	18,81
Wasser	35,00

II. Boronatrocalcit (DICK)

Borsäure	45,42
Kalk	14,32
Natron	9,63
Wasser	27,42
Kali	0,51
Chlor	1,10
Schwefelsäure	1,10

Kalk	14,0
Natron	5,2
Chlornatrium . . .	1,8
	100,0.

Man kann diese Verbindung durch Behandeln mit Soda bei 100° leicht auf Borax verarbeiten.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Es giebt eine Reihe von Verbindungen der Borsäure mit Natron, von welchen aber nur die eine, der Borax, von technischer Bedeutung ist. Der gewöhnliche oder prismatische Borax ist zweifach borsaures Natron: ($NaO, 2BoO^3 + 10HO$) oder: ($Na^2Bo^4O^7 + 10H^2O$) und bildet farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde Krystalle des klinorhombischen Krystallsystems. Sein specifisches Gewicht ist 1,705. Er ist in Wasser löslich und ertheilt demselben eine schwach alkalische Reaction. Seine Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, was sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

Menge des in 100 Thln. Wassers löslichen Borax.

bei	0° . .	2,83	bei	40° . .	17,90
„	10° . .	4,65	„	60° . .	40,43
„	20° . .	7,83	„	80° . .	76,19
„	30° . .	11,00	„	100° . .	201,43

Der prismatische Borax schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, verliert dabei sein Krystallwasser und geht zuerst in eine schwammartige, stark aufgeblähte Masse über, welche gebrannter Borax genannt wird. Bei stärkerer Hitze schmilzt er zu einem zähflüssigen Glase, dem Boraxglas zusammen.

Wenn man sich eine Lösung von gewöhnlichem Borax in Wasser von 30° B. bereitet und diese Lösung zwischen 79° und 56° auskrystallisiren lässt, so erhält man regelmässige Octaeder, den octaëdrischen Borax, welcher blos 5 Aequivalente Krystallwasser enthält. Dieser unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Borax ausser durch die Krystallform auch dadurch, dass er an trockner Luft klar bleibt, während der gewöhnliche Borax in Folge von Wasserabgabe oberflächlich verwittert. Andrerseits trübt sich der octaëdrische Borax an feuchter Luft in Folge der Bildung von prismatischem Borax, während der gewöhnliche an feuchter Luft klar bleibt. Ausserdem ist der octaedrische Borax auch härter und fester als der prismatische. Auch sein specifisches Gewicht, 1,815, ist höher.

talloxyde ertheilen dem Boraxglase dabei eine charakteristische Färbung, so z. B. wird das Boraxglas durch Chromoxyd grün, durch Cobaltoxydul blau, durch Manganoxyd amethistroth gefärbt etc. Diese lösende Wirkung des Borax auf Metalloxyde beruht jedenfalls darauf, dass der eine Theil der Borsäure desselben sich mit den Metalloxyden zu Verbindungen vereinigt, welche dann mit dem neutralen borsauren Natron Doppelverbindungen eingehen.

Auf derselben Eigenschaft beruht auch seine Anwendung beim Löthen. Damit nämlich das Loth an den zwei zu vereinigenden Metallstücken fest haftet, ist es nothwendig, dass die Löthstelle der zu vereinigenden Theile vollständig blank, also frei von einem Ueberzug von Metalloxyd ist. Es wird dies dadurch erreicht, dass man an der betreffenden Stelle Borax schmilzt, welcher das Metalloxyd auflöst und die nun vollständig blanke Stelle vor dem während des Erhitzens stark oxydirenden Einfluss der Luft schützt.

Auch seine Anwendung bei hüttenmännischen Proben beruht auf seiner Eigenschaft, Metalloxyde zu lösen und sie in eine flüssige Schlacke zu verwandeln.

8. Gewinnung des Borax.

Gewinnung aus dem Wasser der Boraxsee'n. In früheren Zeiten wurde der Borax ausschliesslich aus dem Wasser gewisser See'n Asien's gewonnen. Es ist hauptsächlich der See Teschu-Lumbu in Thibet, welcher beträchtliche Mengen Borax enthält. Das Wasser dieser See'n wird einfach in der Sonnenwärme verdunstet und hinterlässt dabei eine krystallinische, mit erdigen, fettigen und anderen Stoffen verunreinigte Salzkruste, welche als roher Borax oder Tinkal in den Handel gebracht wird. Dieser rohe Borax wurde früher, hauptsächlich in Venedig, durch Umkrystallisiren gereinigt und kam als venetianischer Borax in den Handel.

In Californien gewinnt man den Borax aus dem Schlamm des See's Clear Lake. Der Schlamm wird an der Luft getrocknet, mit Wasser ausgelaugt und die Lauge zur Krystallisation eingedampft.

Auch aus dem Borocalcit und Boronatrocalcit Peru's wird neuerdings Borax, und zwar in der Weise bereitet, dass man die feingepulverte Masse mit einer Lösung von Soda längere Zeit kocht, wodurch der borsaure Kalk sich mit der Soda in borsaures Natron und kohlensauren Kalk umsetzt. Letzterer, als in Wasser unlöslich, setzt sich zu Boden, so dass, nachdem die Lösung sich geklärt hat, die Flüssigkeit decantirt und zur Krystallisation gebracht werden kann.



trennen, mit warmer verdünnter Salzsäure zu behandeln, nach dem Klären die Lauge zu decantiren und zu krystallisiren. Es krystallisirt fast die gesammte Borsäure aus.

Darstellung aus Borsäure. Bei weitem die grösste Menge des Borax wird in neuerer Zeit aus der toscanischen Borsäure bereitet, eine Art der Gewinnung, die im Jahr 1818 durch Payen und Cartier eingeführt wurde.

In einem grossen, mit Bleiblech ausgeschlagenen Bottich werden 1000 Liter Wasser mittelst Dampf, welcher aus einem am Boden des Bottichs liegenden Dampfrohr aus kleinen Löchern ausströmt, auf 100° gebracht und nach und nach 1300 Kilogramm krystallisirte Soda eingetragen. Sobald letztere gelöst ist, giebt man 1200 Kilogramm Borsäure ebenfalls nach und nach in kleinen Portionen zu. Indem die hinzukommende Borsäure sich mit dem Natron der Soda zu Borax vereinigt, wird die Kohlensäure frei gemacht und bewirkt starkes Aufbrausen, was namentlich gegen Ende sehr heftig wird, weil dann auch das doppeltkohlensaure und anderthalbkohlensaure Natron, das sich anfänglich bildet, zersetzt wird. Es muss desshalb gegen Ende dieser Operation die Borsäure immer vorsichtiger zugesetzt werden. Einige Augenblicke vor der Zugabe der letzten Partie Borsäure hört das Schäumen auf. Der Siedepunkt der Flüssigkeit muss dann bei 104° liegen, ihr spec. Gewicht 21—22° B. entsprechen. Sollte sie concentrirter sein, so muss Wasser, sollte sie zu verdünnt sein, roher Borax hinzugefügt werden, bis das richtige spec. Gewicht hergestellt ist. Der Deckel des Bottichs, aus zwei oder drei Stücken bestehend, wird alsdann geschlossen, die Flüssigkeit, nachdem sie sich während 10—12 Stunden geklärt hat, mittelst Heber decantirt und durch Röhren in die Krystallisirgefässe geleitet. Die letzteren bestehen aus grossen Holztrögen, die innen mit Blei ausgeschlagen, 6 Meter lang, 1,66 Meter breit und 0,33 Meter tief sind. Einer dieser Tröge fasst den ganzen Inhalt des Bottichs, in welchem die Einwirkung der Borsäure auf die Soda stattfindet. Den Schlamm, der sich auf dem Boden des Lösebottichs absetzt, lässt man durch Herausziehen eines Zapfens am Boden desselben abfliessen. Er besteht aus Sand, Thon, kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, welche letzteren sich durch Einwirkung der Soda auf Gyps und Bittersalz gebildet haben. Die zwischen diesem Schlamm sitzende Lauge wird mit Wasser ausgewaschen, welches statt frischen Wassers zum Lösen der Soda verwendet wird. Je nach der Lufttemperatur ist die Krystallisation des Borax in 36—72 Stunden beendigt. Man lässt alsdann die

in ein Reservoir abfliessen, nimmt die Krystallmasse heraus und legt sie zum Abtropfen auf eine geneigte Ebene, von welcher die Mutterlauge in das allgemeine Reservoir fliesst. Aus diesem Reservoir bringt man die Mutterlauge von Neuem in den Lösebottich, vermischt sie mit dem Waschwasser des Schlammrückstandes und löst wieder so viel Soda und Borsäure darin auf, dass die Concentration 22° B. entspricht. Alsdann lässt man wieder 10—12 Stunden absitzen, decantirt und lässt krystallisiren. Nach drei bis vier derartigen Operationen hat sich, je nach der Reinheit der angewandten Borsäure, das schwefelsaure Natron in der Mutterlauge in solcher Menge angesammelt, dass es sich beim Erkalten auf 30—31° krystallinisch ausscheidet. Die Mutterlauge wird dann in einem gusseisernen Kessel noch einmal eingedampft und giebt noch eine Krystallisation von Borax, die Mutterlauge hievon noch eine solche von Glaubersalz. Die hiebei resultirende Mutterlauge kann noch auf Kochsalz verarbeitet werden, während man die letzten Mutterlaugen eindampft und die Salzmasse, welche noch Borax enthält, zur Glasfabrikation verwenden kann.

Nach dem englischen Verfahren werden 2 Thle. roher Borsäure mit 1 Thl. calcinirter Soda in Muffelofen unter fortwährendem Umrühren zusammengeschmolzen und die sich dabei entwickelnden Dämpfe, welche kohlensaures Ammoniak enthalten, in einem Verdichtungsraum condensirt. Das Schmelzproduct wird in eisernen Kesseln mit heissem Wasser ausgelaugt, zum Klären stehen gelassen, decantirt und langsam abgekühlt, denn je langsamer die Krystallisation, desto schöner werden die Krystalle. Zur Fällung des in der Lauge suspendirten, sich schwer absetzenden Eisenoxydhydrates wird auf je 2 Tonnen Lauge 1 Pfund Sodarückstand zugesetzt. Aus dem Schwefelkalium desselben bildet sich Schwefeleisen und borsaurer Kalk, welch letzterer sehr rasch zu Boden sinkt und das Schwefeleisen mit sich reisst. Die klare Lauge wird dann krystallisirt.

Neuerdings hat man in Frankreich versucht (siehe S. 290) zugleich mit der rauchenden Schwefelsäure Borax zu gewinnen, indem man Borsäure mit schwefelsaurem Natron destillirte und den Rückstand auf Borax verarbeitete.

In ähnlicher Weise wurde vorgeschlagen, durch Glühen von Natronsalpeter mit Borsäure neben Salpetersäure Borax darzustellen.

Reinigung des Tinkal. Der Tinkal wurde früher durch einen Waschprozess gereinigt. Man brachte ihn zu diesem Zweck auf einen Spitzbeutel und wusch ihn hier so lange mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron, als die Waschflüssigkeit noch gefärbt durchlief. Die ausgewaschene Masse wurde in siedendem Wasser, welches etwas Soda enthielt, gelöst und aufgekocht. Darauf wurde filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das Waschen mit Natronlauge hat hiebei den Zweck, eine fettige Substanz, die der rohe Tinkal enthält, zu verseifen und auszuwaschen.

Man kann den Tinkal auch in der Weise reinigen, dass man ihn mit Kalkmilch übergiesst, mit siedendem Wasser versetzt, filtrirt, zum Filtrat Chlorcalcium setzt und das Filtrat hievon zur Krystallisation eindampft. Es bildet sich hiebei aus dem Fett eine unlösliche Kalkseife, welche beim Filtriren zurückbleibt.

Nach Clouet calcinirt man den gepulverten, mit 10 p.C. Natronsalpeter gemischten Tinkal zur Zerstörung der Fettsubstanz in gusseisernen Pfannen. Die calcinirte Masse wird ausgelaugt und krystallisirt.

Tinkal sowohl, als auch der künstliche rohe Borax können nach folgendem Verfahren gereinigt werden. In einem mit Blei ausgeschlagenen Holzbottich bringt man ungefähr 5600 Liter Wasser durch Dampf, welcher aus einem eingesenkten Dampfrohr direct ausströmt, zum Sieden. In dieses Wasser hängt man in einem Korb oder Drahtsieb den zu reinigenden Borax mit 5 p.C. Soda so ein, dass er vollkommen untertaucht und wiederholt das Einhängen neuer Quantitäten so lange, bis die Concentration der entstandenen Lauge 22° B. entspricht. Alsdann unterbricht man die Zuleitung des Dampfs, lässt 2 Stunden absitzen, zieht die Flüssigkeit durch Hähne, die einige Centimeter über dem Boden des Bottichs angebracht sind, ab und lässt sie zur Krystallisation in Bleigefässe, die mit einer starken Holzverschalung umgeben und $2^1/_2$ Meter lang, ebenso breit, und 1,45 Meter tief sind, ablaufen. Dieselben werden bis auf 3 oder 4 Centimeter vom Rande angefüllt und sofort mit einem mit Bleiblech überzogenen Deckel aus Holz bedeckt. Es hat dies den Zweck, durch die Verdichtung des Wassers an dem Deckel auf der Oberfläche der Lauge eine Schicht von Wasser zu erzeugen, welche die Bildung von kleinen Krystallen an der Oberfläche verhindert. Nach 18—28 Tagen, je nach der äusseren Temperatur, ist die Krystallisation beendigt und die Temperatur der Flüssigkeit auf 27 oder 28^{0} gesunken. Würde man länger warten, so könnten Verunreinigungen mit in die Krystallmasse kommen. Die Mutterlauge wird dann abgezogen, der letzte anhaftende Rest derselben

Stunden werden die Krystalle herausgenommen, auf hölzernen Tafeln zum Trocknen ausgebreitet, sortirt und verpackt.

Darstellung des octaëdrischen Borax. Diese Sorte von Borax ist dem gewöhnlichen in beinahe allen Fällen vorzuziehen: er ist fester, enthält weniger Wasser, schäumt beim Erhitzen viel weniger auf, schmilzt schneller und haftet fester auf den Löthstellen.

Zu seiner Darstellung bedient man sich derselben Apparate wie zur Bereitung des gewöhnlichen, prismatischen aus rohem Borax; ändert blos das Verhältniss des Wassers zum Borax. Man löst Borax in der oben beschriebenen Weise so lange auf, bis die Lösung 30° B. zeigt, lässt absitzen, zieht die klare Lauge in die Krystallisirgefässe ab und lässt 5—8 Tage stehen. Sobald die Temperatur auf 79° gesunken ist, fängt die Krystallisation an, welche man so lange sich fortsetzen lässt, bis die Temperatur der Lauge auf 56° gesunken ist. Liesse man unter diese Temperatur abkühlen, so würde sich eine andere Krystallisation von gewöhnlichem Borax über der des octaëdrischen bilden. Es wird desshalb die Lauge, sowie die Temperatur auf 56° gesunken ist, mit mehreren Hebern rasch abgezogen und die Krystallmasse herausgenommen. Er muss vor feuchter Luft geschützt aufbewahrt werden, weil er sonst Wasser anzieht und in gewöhnlichen Borax übergeht.

5. Anwendung des Borax.

Der Borax wird in grosser Menge benützt zum Löthen von Kupfer, Silber, Gold etc., zur Herstellung gewisser Glassorten und Emaillen, zum Auftragen von Farben auf Porzellan und Glas, bei hüttenmännischen Proben, zum Erkennen gewisser Metalloxyde durch die Farbe, welche sie dem Boraxglas ertheilen. Er wird ferner verwendet zur Herstellung von Glasuren auf gewissen Fayencesorten und Thonwaaren; mit Schellack zur Herstellung eines löslichen Firniss; zum Reinigen der Wäsche und Haare; zum Fixiren gewisser Farbstoffe in der Zeugdruckerei und Färberei.

Es sei hier auch noch der anderen borsauren Salze Erwähnung gethan, welche Verwendung im Grossen gefunden haben: Borsaures Zinkoxyd und borsaures Manganoxydul dienen als Siccativ bei der Firnissbereitung; borsaures Chromoxyd zur Bereitung von GUIGNET's Grün; borsaures Ammoniak* zur Herstellung nicht entzündlicher Zeuge, welche damit getränkt werden.

* Man erhält das borsaure Ammoniak ($NH^4O, 2BoO^3 + 4HO$) leicht durch Sättigen von wässeriger Borsäure bei 50° mit Ammoniak, Abkühlen und Krystallisiren.

Phosphor.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen. 3. Eigenschaften. 4. Darstellung. 5. Amorpher oder rother Phosphor. 6. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Der Phosphor wurde im Jahre 1669 von BRAND in Hamburg entdeckt. Bald nachher trat KUNKEL mit derselben Entdeckung auf, doch ist es wahrscheinlich, dass er von BRAND direct oder indirect das Geheimniss der Darstellung des Phosphors (Destillation der mit Sand vermischten Harnrückstände) theilweise oder ganz kannte. 1743 lehrte MARGGRAF seine Darstellung aus anderen Substanzen: aus Senf, Gartenkressensamen, Weizen etc.

Ueber die chemische Constitution des Phosphors wurden sehr viele Ansichten aufgestellt. Nach STAHL war er eine Verbindung von Phlogiston und Salzsäure, nach BOERHAVE von Phlogiston und Schwefelsäure. Die erstere Ansicht war allgemein adoptirt, bis sie von MARGGRAF widerlegt wurde. Dieser nahm als die Bestandtheile des Phosphors Phlogiston und Phosphorsäure an. LAVOISIER zeigte dagegen, dass der Phosphor beim Verbrennen unter Aufnahme von Sauerstoff in Phosphorsäure übergeht, dass also vielmehr der Phosphor ein Bestandtheil der Phosphorsäure ist.

2. Vorkommen.

Bei seinem grossen Bestreben, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, kommt der Phosphor nicht in freiem Zustande in der Natur vor. Dagegen findet er sich in bedeutender Menge an Sauerstoff gebunden in Form phosphorsaurer Salze. Im Mineralreich als Apatit (phosphorsaurer Kalk mit Chlor- und Fluorcalcium), Wawellit (phosphorsaure Thonerde), Osteolith (phosphorsaurer Kalk), Grüneisenstein (phosphorsaures Eisenoxydul und phosphorsaures Eisenoxyd), Pyromorphit oder Grünbleierz (phosphorsaures Blei mit Chlorblei) etc. Sombrerit oder Sombrero findet sich auf den Antillen unter Guanolagern und wird als Korallenkalk betrachtet, der durch Lösung von Salzen des Guano's theilweise in phosphorsauren Kalk umgewandelt ist. Er ent-

Thonerde. Im Guano, verwesten Excrementen von Seevögeln, finden sich ebenfalls bedeutende Mengen phosphorsauren Kalks. Der Bakerguano enthält 75—80 p. C., der aus Nordamerika importirte Navassaguano 30 p. C. phosphorsauren Kalk und ist dem Sombrerit verwandt. Die Koprolithen sind fossile Excremente ausgestorbener Thiere. Dieselben sind sehr reich an phosphorsaurem Kalk.

Im Pflanzenreich ist der Phosphor ebenfalls sehr verbreitet und auch hier findet er sich wiederum vorzüglich in Form von phosphorsauren Salzen. Besonders reich sind die Samen. So enthält z. B. die Asche der Getreidekörner 39—47 p. C., die Asche von Erbsen und Bohnen 40 p.C., von Mais 50 p. C. Phosphorsäure in Form von Salzen. Andere Pflanzentheile enthalten wieder weniger: Asche von Mais- und Erbsenstroh nur 12—15 p. C., von Bohnenstroh, Heu und Klee nur 7—8 p. C. Phosphorsäure.

Sehr viel Phosphor findet sich endlich, ebenfalls in phosphorsauren Salzen, im Thierreich. Vor Allem sind es die Knochen, welche sehr viel Phosphorsäure, 25—27 p. C., enthalten. Noch reicher sind die Zähne und der Zahnschmelz. Auch die anderen Organe sind mehr oder weniger phosphorsäurehaltig.

3. Eigenschaften.

Man unterscheidet zwei Modificationen des Phosphors, die in ihren Eigenschaften verschieden sind: den gewöhnlichen oder krystallinischen Phosphor und den rothen oder amorphen Phosphor. Von letzterem soll weiter unten die Rede sein.

Der krystallinische oder gewöhnliche Phosphor ist farblos oder gelblich gefärbt, durchscheinend bis durchsichtig, von unangenehmem Geruch und Geschmack. Bei Sommertemperatur ist er wachsweich und lässt sich schneiden, in der Kälte wird er spröde und brüchig. Auch ein ganz geringer Gehalt an Schwefel ($^2/_{1000}$) macht ihn brüchig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 44,3°, sein Siedepunkt bei 290°. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entzündet er sich an der Luft. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt er sich allmälig und leuchtet im Dunkeln. Es kann durch diesen Prozess die Temperatur des Phosphors in dem Maasse gesteigert werden, dass er schmilzt und verbrennt. Er muss desshalb, vor Luft geschützt, unter Wasser aufbewahrt werden. Sein spec. Gewicht ist 1,826—1,840. In Wasser ist der Phosphor unlöslich, ebenso in Alkohol. Etwas löslich ist er in Aether, ätherischen Oelen und fetten Oelen, leicht löslich in Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff.

bei rascher Verbrennung giebt er dagegen Phosphorsäure PO^5 oder P^2O^5. Eigenthümlich ist die Erscheinung, dass der Phosphor in reinem Sauerstoffgase beinahe gar nicht, also weit schwächer leuchtet, als in atmosphärischer Luft. Verdünnt man das reine Sauerstoffgas entweder dadurch, dass man ein anderes, gegen Phosphor indifferentes Gas zutreten lässt, oder dadurch, dass man einen Theil desselben mit der Luftpumpe auspumpt, so nimmt das Leuchten in dem Maasse zu, als Verdünnung des Sauerstoffgases eintritt.

Halb unter Wasser liegender Phosphor stösst dicke Nebel von salpetrigsaurem Ammoniak aus, während zu gleicher Zeit Ozon gebildet wird, das sich durch seinen characteristischen Geruch zu erkennen giebt.

Auch der ganz unter Wasser liegende Phosphor erleidet, wenn man ihn nicht vor dem Tageslicht schützt, eine Veränderung. Er geht in eine allotrope Modification, den amorphen Phosphor über. In Folge dessen überziehen sich die vollkommen klaren Phosphorstangen mit einer undurchsichtigen Schicht, die immer dicker und dicker wird und endlich die ganze Masse durchdringt. Man verwahrt desshalb den Phosphor entweder in dunklen Räumen oder auch in Blechbüchsen und in geschwärzten Glasflaschen, welche kein Licht durchlassen.

Der Phosphor entzieht sauerstoffreichen Verbindungen leicht einen Theil ihres Sauerstoffs. Salpetersäure, Chromsäure, Chlorsäure u. a. oxydirende Stoffe werden durch Phosphor entweder zu niedereren Oxydationsstufen reducirt oder ganz zerstört.

Ausserdem verbindet er sich auch leicht mit Chlor, Brom, Jod und mit Schwefel. Mit Wasserstoff lässt er sich nicht direct vereinigen. Beim Erhitzen desselben mit concentrirten ätzenden Alkalien entsteht das an der Luft sich von selbst entzündende Phosphorwasserstoffgas.

4. Darstellung des Phosphors.

Das Rohmaterial, von welchem man bei der Fabrikation des Phosphors ausgeht, sind die Knochen. Diese bestehen aus leimgebendem Gewebe, phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Magnesia, kohlensaurem Kalk und etwas Fluorcalcium. Sie werden zuerst verkohlt und calcinirt oder gebrannt, wobei die Knochenasche zurückbleibt. Diese Knochenasche oder Knochenerde hat eine etwas variable Zusammensetzung, der Gehalt an phosphorsaurem Kalk schwankt gewöhnlich zwischen 82,5 und 84,5 p. C. Ausserdem enthält sie noch 2—3 p. C. phosphorsaure Magnesia, 8—10 p. C. kohlensauren Kalk und 3—4 p. C. Fluorcalcium.

löslichen sauren phosphorsauren Kalk übergeführt:

$$PO^5, 3CaO + 2(SO^3, HO) = PO^5, 2HO, CaO + 2CaO, SO^3$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}(P\Theta)^2\\ Ca^3\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 2\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}(P\Theta)^2\\ H^4Ca\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 2\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta^2.$$

Der saure phosphorsaure Kalk wird mit Kohle innigst gemengt und das Gemisch geglüht. Dabei wird ein Theil der Phosphorsäure des phosphorsauren Kalks zu Phosphor reducirt:

$$PO^5 + 5C = P + 5CO$$

oder:

$$P^2\Theta^5 + 5C = 2P + 5C\Theta.$$

Weissbrennen der Knochen. Diese Operation hat zum Zweck, die organische Substanz der Knochen zu zerstören und wird gewöhnlich in Schachtöfen, ähnlich den Kalköfen mit continuirlichem Betrieb, ausgeführt.

Fig. 120 ist ein derartiger Ofen abgebildet, welcher den Vortheil hat, alle Gase zu verbrennen und so die Verbreitung übler Gerüche in der Nachbarschaft zu verhindern. A cylindrischer Schachtofen, dessen Gicht A′ verengert ist und mit einem gusseisernen Deckel geschlossen werden kann. Durch seitliche Oeffnungen B steht der untere Theil des Ofens mit dem Kamin DD in Verbindung. Die Roststangen C sind beweglich und liegen auf zwei Querstangen. Bei Beginn der Operation wird die Thür E geöffnet, werden die Roststäbe durch dieselbe eingelegt, der Rost mit einem leichtverbrennlichen Brennmaterial beschickt und letzteres angesteckt. Sowie das Feuer lebhaft brennt, wird die Thür E verschlossen und im Schornstein DD durch D′ ein Feuer aus Hobelspähnen angemacht, welches den Zweck hat, die Verbrennungsgase von dem Rost C durch die seitlichen Canäle B auszusaugen und sie, bei wiederverschlossener Oeffnung D′, durch den Schornstein DD in die Luft zu dirigiren. Nachdem der Ofen auf diese Weise angeheizt ist, werden die Knochen durch A′ eingegeben. Sobald der ganze Schachtofen damit angefüllt ist, verschliesst man einen Augenblick bei A′ beinahe vollständig, zieht die Rostsäbe C heraus, so dass die gebrannten Knochen sich au der tief-

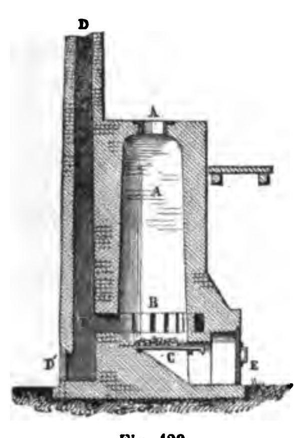


Fig. 120.

sten Stelle des Ofens ansammeln, von wo sie durch die Oeffnung E herausgezogen werden. Nach dem Herausnehmen der gebrannten Knochen wird E wieder geschlossen, dagegen A′ geöffnet, um von Neuem Knochen zugeben zu können. Der Betrieb des Ofens ist hiernach ein continuirlicher * und es genügt zur Unterhaltung der einmal eingeleiteten Verbrennung die organische Substanz, welche die Knochen selbst enthalten.

Praktischer ist der Ofen von FLECK, welcher continuirlich wirkt und auch das Entweichen übelriechender Gase vollkommen verhindert. Derselbe ist ebenfalls ein Schachtofen, der seitlich von oben beschickt und in welchem die Verbrennung durch ein leichtverbrennliches Brennmaterial eingeleitet wird. Die Verbrennungsproducte entweichen aus dem höchsten Theil des Schachtes in einen horizontalen Feuerkanal, der in seinem Anfang über einen Rost hinwegführt, auf welchem ein lebhaft brennendes Feuer unterhalten wird. Durch dieses Feuer werden alle übelriechenden Gase verbrannt und ausserdem wird die dabei erzeugte Wärme zum Abdampfen von Flüssigkeiten verwendet, die in Pfannen über dem Feuerrost und dem Feuercanal stehen. Der horizontale Canal mündet in einen Schornstein.

Die Ausbeute bei dieser Operation beträgt 50—55 p. C. des Gewichts der angewandten Knochen.

Zerkleinerung der Knochen. Dieselbe wird an verschiedenen Orten verschieden weit getrieben. In einzelnen Fabriken geht man bis zur Pulverform, in anderen nur bis zu erbsengrossen Stücken. Am besten eignet sich zu der weiteren Verarbeitung eine Masse mit höchstens linsengrossen Theilchen. Die Operation des Zerkleinerns wird in Mühlen, zwischen Walzen oder auch in Stampfwerken ausgeführt. Nicht ungeeignet dürfte hiezu der sogenannte Desintegrator sein.

Zersetzung der Knochenerde durch Schwefelsäure. Die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure richtet sich nach der Concentration der letzteren. 100 Kilogr. Knochenerde brauchen zu ihrer Zersetzung 66 Kilogr. concentrirte Schwefelsäure oder 100 Kilogr. Schwefelsäure von 50° B.

Nach anderen Angaben brauchen:

100 Kilogr.	Knochenerde	106,73	Kilogr.	Schwefelsäure	von	50° B.
„	„	85,68	„	„	„	60° B.
„	„	73,63	„	„	„	65° B.

* Nach R. WAGNER (chem. Fabrikindustrie S. 718) ist bei diesem Ofen wegen der nach unten gehenden Flamme und der von oben einströmenden kalten Luft, die Abkühlung der oberen Schichten so stark, dass ein continuirlicher Betrieb nicht möglich ist.

Die Operation der Zersetzung des Knochenmehls mit Schwefelsäure wird in mit Blei ausgefütterten Bottichen ausgeführt, in welchen man zuerst 100 Kilogr. siedenden Wassers mit 20 Kilogramm Schwefelsäure von 50° B. vermischt und in dieses Gemisch allmälig in kleinen Portionen 20 Kilogramm Knochenmehl einträgt. In Folge der Entwicklung von Kohlensäure findet lebhaftes Aufbrausen statt. Sowie keine Gasentwicklung mehr stattfindet, giebt man eine zweite Partie siedenden Wassers, Schwefelsäure und Knochenasche hinzu und wiederholt diese Operation, bis vier Partieen, also 80 Kilogramm Knochenasche und 80 Kilogramm Schwefelsäure von 50° in dem Bottich vereinigt sind. Die ganze Masse wird 24 Stunden lang warm erhalten, während dieser Zeit öfters umgerührt und darauf 10 Stunden ruhig stehen gelassen. Die geklärte Flüssigkeit lässt man durch einen Bleiansatz, der sich über dem gebildeten Niederschlag befindet, in einen mit Blei ausgeschlagenen Holzcanal ablaufen und leitet sie vermittelst dieses zuerst auf Filter und von da in die bleiernen Abdampfpfannen. Der Niederschlag, welcher im Bottich zurückbleibt, wird mit derselben Menge Wassers übergossen, als ursprünglich angewendet worden war, damit umgerührt und zur Klärung stehen gelassen. Die klare Flüssigkeit wird abgezogen und mit derselben noch vier oder fünf andere Partieen Rückstand behandelt. Man kann auf diese Weise die Flüssigkeit im fünften oder sechsten Bottich auf 10—12° bringen. Die letzten Waschwasser werden zur Herstellung neuer Laugen verwendet.

Diesen methodischen Waschprozess kann man auch durch eine Filtration ersetzen. Man bringt dann die Rückstände in einen Bottich mit doppeltem Boden. Auf dem oberen durchlöcherten Boden, der mit einem Tuch bedeckt ist, liegen die Rückstände und werden hier durch Uebergiessen mit Wasser ausgewaschen. Statt mit einem Tuche kann man den durchlöcherten Boden auch mit Quarzsand bedecken (Gentele). In neuerer Zeit wurde vorgeschlagen, die Rückstände zu schleudern.

Concentration der Laugen. Die vereinigten Flüssigkeiten werden auf 24° B. gebracht und in grossen Bleigefässen zur Abkühlung stehen gelassen. Man decantirt alsdann von dem ausgeschiedenen Gyps und filtrirt die Flüssigkeit durch ein Filter von Sand oder Wolle, verdampft die Flüssigkeit auf 33°, lässt abkühlen und absitzen, decantirt und filtrirt endlich ein letztesmal. Die filtrirte Lauge wird dann bis zur Syrupsconsistenz, ungefähr 50° B., eingedampft, 100 Thle. des erhaltenen Syrups mit 20 Thln. getrockneten Holzkohlenpulvers vermischt, das Gemisch in gusseisernen Kesseln unter fortwährendem Umrühren zur Trockne gebracht und zuletzt zur Braunrothgluth erhitzt. Der Ueberschuss der Schwefelsäure wird dabei durch die Kohle zersetzt, es

entweicht Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure, welche man durch einen Abzug in den Schornstein leitet.

Destillation des Phosphors. Das Gemisch, welches der Destillation unterworfen wird, besteht aus saurem phosphorsaurem Kalk, Kohle und etwas Wasser. Es wird in Retorten aus Steingut oder feuerfestem Thon gebracht und diese zu $^3/_4$ damit angefüllt. Die Retorten werden alsdann mit Lehm beschlagen, vorsichtig getrocknet und in den Ofen eingesetzt. Diese Oefen sind Galeerenöfen, Fig. 121, mit 10 Retorten, je 5 auf einer Seite, und einer gemeinsamen Feuerung. Die Feuergase gelangen durch den Canal A unter die Retorten, um-

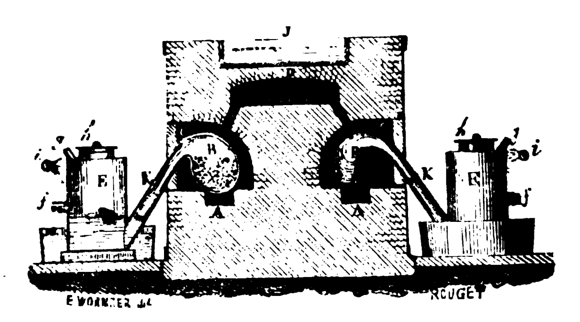


Fig. 121.

spülen diese und entweichen zum Theil über jeder einzelnen Retorte in den gemeinsamen Canal D, durch welchen sie in den Schornstein gelangen. Ueber D befindet sich die Abdampfpfanne J, welche zur Concentration der Laugen dient. Der Hals einer jeden Retorte ist mit dem kupfernen Ansatzrohr K verbunden, welches seinerseits in die kupferne Vorlage E mündet. Die Verbindung des Retortenhalses mit dem Ansatzrohr K ist mittelst eines Kittes aus Kalkhydrat, Blut, feiner Eisenfeile und Schwefelpulver, oder mit einem Kitt, aus trocknem Lehm und Leinöl bereitet, gedichtet. Die Vorlage E hat oben eine weite Oeffnung, welche durch den Deckel h luftdicht verschlossen werden kann; g ist ein kleines Ansatzrohr, durch welches die Luft und andere Gase aus dem Apparat entweichen können, f ein Ansatz, bis zu welchem die Vorlage mit Wasser gefüllt wird und durch welchen, wenn sich der Phosphor in der Vorlage ansammelt, das überschüssige Wasser abfliessen kann. Nachdem sämmtliche Retorten in dieser Weise aufgestellt sind, werden die Nischen des Ofens bei C mit Ziegelsteinen zugesetzt und das Feuer angezündet. Man wärmt mittelst gelinder Torffeuerung langsam an, steigert die Temperatur während 12 Stunden allmälig mehr und mehr und erhitzt endlich mittelst Holzfeuerung so lange, als noch etwas überdestillirt oder noch Gase entweichen. Die sich entwickelnden

Gase bestehen im Anfang aus Luft und Wasserdampf, es folgen Wasserstoff und Kohlenoxyd, welche durch Einwirkung der Holzkohle auf das Wasser des sauren phosphorsauren Kalks gebildet werden, sowie etwas schweflige Säure. Nach einiger Zeit entweichen brennbare Gase, die sich an der Luft von selbst entzünden: Phosphorwasserstoff, Kohlenoxyd, an deren Auftreten man den Beginn der Destillation des Phosphors bemerkt. In dem Maasse als letzterer in der Vorlage sich ansammelt, steigt das Niveau des vorgeschlagenen Wassers, hebt sich allmälig bis zu dem Ansatz f und fliesst durch denselben aus, so dass der Druck nicht zu hoch und dadurch die Lutirungen nicht undicht werden können. Sobald die letzteren nicht mehr vollständig schliessen, was sich durch das Leuchten der entweichenden Phosphordämpfe zeigt, verstreicht man wieder sorgfältig mit Kitt. Es wird so lange stark fortgeheizt, als sich bei g noch brennbare Gase entwickeln. Die Destillation dauert in der Regel 60 Stunden. Während der Destillation, besonders gegen Ende, wenn weniger leicht schmelzbare Gemenge von Phosphor mit Kohle, etwas rothem Phosphor, vielleicht auch etwas Silicium übergehen, tritt in dem Ansatzrohr, welches die Vorlage mit dem Retortenhals verbindet, leicht Verstopfung ein. Um dies zu verhindern, fährt man von Zeit zu Zeit mit der Hand, über die man einen langen ledernen feuchten Handschuh zieht, durch die Oeffnung h hinein und löst die festgesetzten Stücke ab. Ebenso muss der zuerst überdestillirte Phosphor, der in Folge von eingeschlossenen Gasen auf dem Wasser schwimmt, damit er sich nicht entzündet, mit der Hand untergetaucht werden. Sollten die Vorlagen zu heiss werden, so kühlt man sie entweder dadurch ab, dass man kaltes Wasser durch h eingiesst, oder dass man mittelst des Rohres i aus einem höher liegenden Reservoir kaltes Wasser in feinen Strahlen auf dieselben spritzt. Das Wasser sammelt sich in einer gemeinsamen Rinne und fliesst in derselben ab.

Sobald die Destillation beendigt ist, werden Retorte und Vorlage auseinander genommen, der Vorstoss K in kaltes Wasser geworfen und der rohe Phosphor aus der Vorlage herausgenommen.

Da die Gase, welche während der Destillation entweichen, die Arbeiter belästigen, auch deren Gesundheit schädigen würden, sind die Vorlagen mit einem dachartigen Abzug aus Holz bedeckt, durch welchen die Gase in einen Schornstein abziehen.

In neuerer Zeit sind wesentliche Abänderungen in der Einrichtung der Oefen eingeführt worden. Ein dem eben beschriebenen ähnlicher Ofen, der namentlich noch in Frankreich in Anwendung ist, hat 24—36 Retorten, je 12—18 in zwei Reihen nebeneinander über

zwei Feuerungen liegend. Die Retorten selbst haben Flaschenform und liegen horizontal. Der Hals derselben ist etwas nach abwärts geneigt.

In Deutschland wird in einigen Etablissements mit Oefen gearbeitet, die bis zu 42 Retorten enthalten. Es sind dies Galeerenöfen, in welchen je drei Retorten übereinander in je zwei Reihen zu 7 Stück nebeneinander liegen, so dass jede Seite des Ofens 21, der ganze Ofen 42 Retorten enthält. Unter sämmtlichen Retorten einer Seite befindet sich eine Feuerung, es wird also der ganze Ofen durch zwei Feuerungen, die sich im oberen Theil des Ofens vereinigen, erhitzt. Die Retorten selbst sind aus Steingut angefertigt, haben Cylinderform und spitzen sich an dem einen Ende gegen das Entbindungsrohr zu. Je drei übereinanderliegende Retorten münden in ein davor stehendes senkrechtes Kupferrohr, durch welches die Gase, Dämpfe etc. in die Vorlage gelangen. Gewöhnlich sind zwei solcher Oefen zusammengekoppelt und entsenden die Feuerluft in einen gemeinsamen Schornstein.

Auch in Bezug auf die Form der Vorlagen und das Material, aus welchen dieselben hergestellt werden, sind in neuerer Zeit Abänderungen getroffen worden. Während man früher allgemein kupferne, später auch gläserne Vorlagen in Anwendung fand, bedient man sich jetzt hauptsächlich thönerner Vorlagen. Dieselben haben meistens die Form von Töpfen und stehen zu je zweien vor einer Retorte. Auch glockenartig geformte Vorlagen mit hydraulischem Verschluss etc. werden angewendet.

Es sei hier auch der Ofen von Fleck erwähnt, welcher für Steinkohlen- und Kohksfeuerung eingerichtet ist, während alle bisher beschriebenen Oefen mit Torf und Holz geheizt werden müssen. Derselbe besteht aus mehreren von einander abgetrennten gewölbten Feuerräumen mit eigener Feuerung. In jedem dieser Feuerräume liegen direct über der Feuerung, und dem Rost paralell, je fünf cylindrische Retorten aus feuerfestem Thon, die mit glockenartigen Vorlagen in Verbindung stehen. Die Feuerluft jedes einzelnen Ofens entweicht durch eine Oeffnung im Gewölbe und gelangt in einen horizontalen Feuerkanal, welcher auch die Verbrennungsgase der anderen Oefen aufnimmt. Ueber diesem Feuerkanal stehen Pfannen, in welchen Laugen concentrirt werden.

Auf einem neuen Princip beruht das folgende Verfahren von Fleck. Es wird danach 1 Thl. der entfetteten, zerkleinerten Knochen mit 4 Thln. Salzsäure von 7° B. während 6—7 Tagen behandelt, die Lauge abgenommen und der Rückstand noch einmal mit Salzsäure von 3° B. stehen gelassen. Man erhält bei dieser zweiten Behandlung nur eine verdünnte Lauge, die zur Behandlung neuer Knochen verwendet wird. Die Salzsäure zersetzt den dreibasisch phosphorsauren Kalk in sauern

phosphorsauren Kalk und Chlorcalcium und man erhält eine Lauge von 16° B., welche wegen der Salzsäure in Abdampfgefässen aus Thon, oder wohl auch in gemauerten Pfannen auf 30° B. gebracht wird. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei, welcher abgepresst, mit 1/4 seines Gewichtes Kohlenpulver innig gemischt und in dem oben beschriebenen Ofen von FLECK der Destillation unterworfen wird. In den Retorten bleibt als Rückstand ein Gemisch von dreibasisch phosphorsaurem Kalk mit Kohle. Derselbe wird eingeäschert, mit concentrirter Salzsäure behandelt und die erhaltene Lauge ebenso wie die zuerst erhaltene wieder auf Phosphor verarbeitet.

Dieses Verfahren bietet noch den Vortheil, dass aus den mit Salzsäure behandelten Knochen auch Leim gewonnen werden kann.

Bei dem Verfahren von GENTELE wird das Knochenmehl mit Salzsäure macerirt und die Lauge mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak neutralisirt. Dadurch entsteht ein Niederschlag von dreibasisch phosphorsaurem Kalk und eine Lösung von Salmiak. Letztere wird abgezogen und auf Salmiak verarbeitet, während der Niederschlag auf die gewöhnliche Weise mit Schwefelsäure aufgeschlossen, mit Kohle vermischt und destillirt wird. Das kohlensaure Ammoniak wird bei Verkohlung der Knochen gewonnen, und sollte die Menge desselben nicht gross genug sein, so wird es theilweise durch Kalkhydrat ersetzt.

Nach CARI-MONTRAND fabricirt man den Phosphor durch Behandeln eines Gemisches von Knochenasche und Kohle in der Rothglühhitze mit salzsaurem Gas. Das Gemisch der gemahlenen Knochen mit dem Kohlenpulver wird in cylindrischen Steinzeugretorten zum Rothglühen erhitzt und über die erhitzte Masse Salzsäure hinweggeleitet. Die überschüssige Salzsäure wird mit den Phosphordämpfen, dem Wasser etc. in der Vorlage verdichtet und wird dazu benützt, nicht zerkleinerte, weissgebrannte Knochen direct mit Kohlenpulver innig zu mischen. Es werden die Knochen zu diesem Zweck mit der wässrigen Salzsäure übergossen, die nöthige Menge Kohlenpulver zugegeben, der dadurch erhaltene Brei zur Trockne gebracht und in der Retorte mit salzsaurem Gas destillirt. Der Rückstand aus den Retorten besteht im Wesentlichen aus Chlorcalcium und Kohle.

DONOVAN schlug vor, den Phosphor durch Glühen von phosphorsaurem Blei mit Kohle darzustellen. Das phosphorsaure Blei erhält er durch Aufschliessen der Knochenasche mit Salpetersäure und Fällen der erhaltenen Lauge mit Bleizucker, wodurch sämmtliche Phosphorsäure als phosphorsaures Blei gefällt wird. Letzteres wird von der Flüssigkeit getrennt, vollkommen getrocknet, mit Kohle gemischt und geglüht.

Von GERLAND wurde der Vorschlag gemacht, das Knochenmehl mit

wässriger schwefliger Säure zu behandeln und die erhaltene Lauge zu erhitzen. Dadurch wird dreibasisch phosphorsaurer Kalk gefällt, welcher auf die gewöhnliche Weise auf Phosphor verarbeitet wird, und es entweicht schweflige Säure, welche in Kohksthürmen verdichtet und von Neuem verwendet wird.

Claude Brison schmilzt zur Fabrikation von Phosphor in einem Schachtofen phosphorsauren Kalk, Kieselsäure, Brennmaterial und Soda und leitet die Dämpfe bei verschlossener Gicht oben seitlich nach den Condensationsvorrichtungen. Dabei muss aber der Zug so kräftig sein, dass er den Druck des absperrenden Wassers der Condensationsapparate überwindet. Von Zeit zu Zeit wird der Ofen mit neuer Beschickung versehen, kann also in continuirlichem Betrieb erhalten werden. Dabei soll die Kieselsäure die Phosphorsäure frei machen und diese durch die Kohle aus dem Brennmaterial zu Phosphor reducirt werden.

Reinigung des Phosphors. Der rohe Phosphor, welcher durch rothen Phosphor, Kohle, Silicium etc. verunreinigt ist, kann auf verschiedene Weise gereinigt werden. Nach dem älteren Verfahren wird er in Thontöpfen unter Wasser von 60° geschmolzen, nach dem Erstarren in ein feuchtes Stück Gemsenleder eingebunden und dieser Sack C, Fig. 122 in einer Schale AA mit Wasser, welches auf 50° erwärmt wird, auf einen kupfernen Seiher gelegt. Sobald aller Phosphor ge-

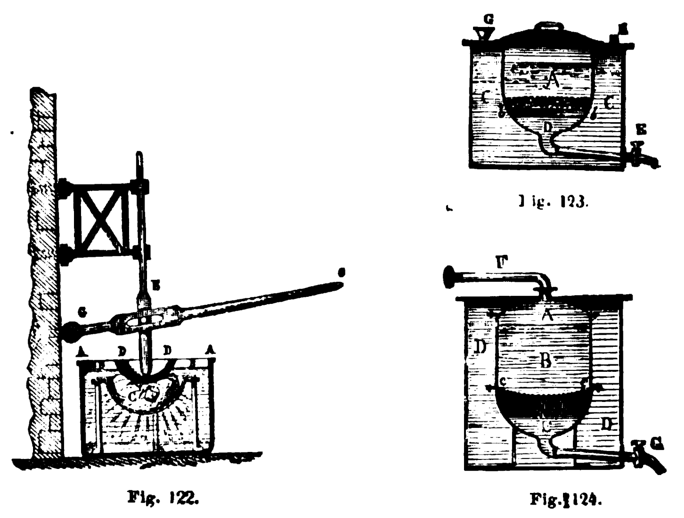


Fig. 122. Fig. 123. Fig. 124.

schmolzen ist, legt man auf den Sack eine halbkugelförmige Schale DD, welche durch die Stange E mittelst des Hebels GG zuerst schwach, dann stärker aufgedrückt wird. Der geschmolzene und durchgepresste Phosphor sammelt sich auf dem Boden der Schale.

Nach einem neueren Verfahren wird der geschmolzene Phosphor zuerst durch eine Schicht Knochenkohle und dann durch ein Filter von Gemsenleder hindurchfiltrirt. Der Apparat ist Fig. 123 und 124 abgebildet. Die Knochenkohle wird in einer 15 Centimeter dicken Schicht auf dem durchlöcherten Boden bb des Gefässes A ausgebreitet, letzteres zu $^2/_3$ mit Wasser angefüllt, dessen Temperatur vermittelst des Wasserbades CC auf 60° gebracht wird, dann der Phosphor auf die Kohlenschicht gegeben. Derselbe schmilzt alsbald, filtrirt durch die Kohlenschicht und durch den durchlöcherten Boden und sammelt sich bei D an. Durch Oeffnen des Hahns E fliesst er ab und gelangt durch das Rohr F, Fig. 124 in ein zweites mit Wasser gefülltes Gefäss B, welches durch ein Wasserbad, DD, auf derselben Temperatur erhalten wird. In diesem Gefäss befindet sich ebenfalls ein durchlöcherter Boden cc, welcher mit einem Stück Gemsenleder bedeckt ist. Auf letzterem sammelt sich der Phosphor an. Sobald eine Partie Phosphor sich in B befindet, wird das Rohr F mit einer Pumpe in Verbindung gesetzt, welche warmes Wasser nach A drückt. Dadurch wird der geschmolzene Phosphor durch das Leder gepresst und sammelt sich bei E an, von wo er durch den Hahn G abgelassen werden kann.

Nach einem anderen Verfahren wird der geschmolzene Phosphor in Cylindern mit eingesenkten Chamotte-Platten mittelst Dampfdruck hindurchgepresst. Der rohe Phosphor wird vorher, um ein zu baldiges Verstopfen der Poren der Chamotte-Platten zu verhindern, mit Kohlenpulver gemischt. Das Kohlenpulver lagert sich in Form einer Schicht über der Platte ab, wird abgenommen und zur Gewinnung des darin noch enthaltenen Phosphors einer Destillation unterworfen.

Nach R. Wagner wird der rohe Phosphor in der Fabrik von Violet in Paris in der Weise gereinigt, dass man 100 Thle. desselben in kupfernen Kesseln schmilzt und mit einem Gemisch von 3,5 Thln. englischer Schwefelsäure und 3,5 Thln. saurem chromsaurem Kali versetzt. Es findet ein schwaches Aufschäumen statt, und der unter der grünen Flüssigkeit stehende Phosphor ist farblos und durchscheinend geworden. Er wird mit Wasser gewaschen und dann direct in Stangenform gebracht. 100 Kilogr. roher Phosphor geben nach dieser Methode 96 Kilogramm gereinigten Phosphor.

In den deutschen Fabriken wird allgemein die Reinigung des rohen Phosphors durch Destillation ausgeführt. Der rohe Phosphor wird unter Wasser in einem kupfernen Kessel geschmolzen und, damit er sich beim nachfolgenden Umfüllen nicht entzündet, mit 12 bis 15 p. C. Sand gemischt und in eine gusseiserne Retorte umgefüllt. Die Retorte wird in einem Ofen auf zwei Eisenstangen über einem Rost

so aufgestellt, dass ihr Hals, etwas nach abwärts geneigt, in einer Nische der Ofenmauer hervorragt und 15—20 Millimeter tief in Wasser taucht, das sich vor dem Ofen in einem hölzernen Kübel befindet. Es wird langsam angeheizt und die Temperatur erst gesteigert, nachdem das anhängende Wasser möglichst verjagt ist, weil, wenn man stärker erhitzt, während noch viel Wasser da ist, sich auch grössere Mengen von Phosphorwasserstoff bilden. Nachdem das Wasser verjagt ist, zeigen sich phosphorwasserstoffhaltige, selbstentzündliche Gase und nach diesen destillirt der Phosphor über. Senkrecht unter der Mündung des Retortenhalses werden in dem Wasserkübel Bleischalen aufgestellt, in welchen der Phosphor sich ansammelt und von Zeit zu Zeit herausgenommen werden kann. Da bei mangelhafter Beaufsichtigung Explosionen vorkommen können, durch welche das Wasser und der Phosphor der Vorlage umhergeschleudert werden, lässt man keine grösseren Massen Phosphor in der Vorlage sich ansammeln.

Das Formen des Phosphors kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Fast immer ist es die Stangenform, in welche er gebracht wird.

In vielen Fabriken nimmt man Glasröhren von der gehörigen Weite und etwas konischer Form, taucht sie in den flüssigen, unter warmem Wasser stehenden Phosphor und saugt diesen mittelst des Mundes in die Höhe, doch mit der Vorsicht, dass in dem Glasrohr über dem Phosphor etwas Wasser steht. Man schliesst dann die gefüllte Röhre oben mit dem Daumen und taucht sie schnell in ein Gefäss mit kaltem Wasser, in welchem der Phosphor erstarrt und sich dabei so zusammenzieht, dass jede einzelne Phosphorstange leicht herausgenommen werden kann. Neuerdings hat man in Frankreich Glasröhren mit einem Ansatzrohr aus Eisen, in dessen Mitte sich ein Hahn befindet. Das Glasrohr wird in den Phosphor eingesenkt, mittelst des Mundes vollgesogen, der Hahn des Eisenrohr-Ansatzes geschlossen und das Glasrohr in kaltes Wasser getaucht.

Ein anderes Verfahren, welches neuerdings viel angewendet wird, ist das von K. Seubert. Der Phosphor wird in dem nach unten sich verengenden Gefäss I, Fig. 125 unter Wasser in dem Wasserbad H H gerade bis zum Schmelzen erwärmt. Das Gefäss I mündet in eine Röhre, welche durch den Hahn J geschlossen ist und mit dem Gefäss L L, welches mit Wasser gefüllt ist, communicirt. Man schiebt in dieses Rohr bei M ein gut passendes Glasrohr M M′. Wird der Hahn dann geöffnet, so fliesst der Phosphor in dem Glasrohr bis auf 3 oder 4 Centimeter vom entfernteren Ende und erstarrt hier. Man schliesst den Hahn, und zugleich auch mit dem Stöpsel N oder mit dem Daumen

das Ende des Glasrohrs, nimmt letzteres fort, taucht es unter kaltes Wasser und schiebt die Phosphorstange heraus. Das Rohr wird dann von Neuem in die Oeffnung des Hahns gesteckt und auf dieselbe Weise mit Phosphor gefüllt.

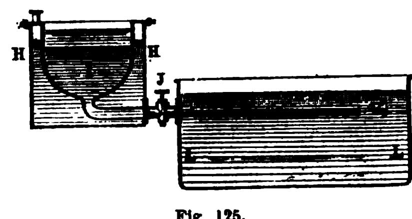


Fig. 125.

Soll der Phosphor in Körnerform gebracht werden, so kann man sich ebenfalls des SEUBERT'schen Apparates bedienen. Man giesst dann in das Gefäss LL mit kaltem Wasser auf ein Brettchen vorsichtig eine 6—8 Centimeter hohe Schicht 45—50° warmen Wassers, so dass das wärmere und leichtere sich nicht mit dem kälteren Wasser mischt. Man öffnet nun den Hahn J gerade nur so weit, dass der Phosphor tropfenweise abfliesst, worauf jeder einzelne Tropfen in dem unteren kalten Wasser sofort erstarrt. Man kann den Phosphor leicht auf ein sehr feines Korn bringen, wenn man ihn unter Wasser oder besser Weingeist schmilzt und während des Erkaltens schüttelt.

Ausbeute. Nach dem oben S. 390 beschriebenen Verfahren mittelst eines Ofens mit 10 Retorten erhält man jedesmal 12 Kilogramm. Die ganze Operation: Beschickung, Anheizen, Destilliren und Ausleeren dauert 4 Tage. Wenn man daher vier Oefen in Betrieb und einen fünften zur Aushülfe bei vorkommenden Reparaturen hat, so kann man jeden Tag 12 Kilogramm Phosphor darstellen, oder im Jahr zu 300 Arbeitstagen 3600 Kilogramm.

Zwei Retorten von feuerfestem Thon, wie sie vorn im Ofen, wo die Hitze am schnellsten steigt, nöthig sind, kosten jede 4 Frcs., die Steingutretorten jede 2½—3 Frcs. Sie können nur einmal benützt werden, weil der Rückstand von basisch phosphorsaurem Kalk so hart und fest ist, dass er sich nicht herausbringen lässt, ohne die Retorten zu zerschlagen. Ausserdem kommt es auch vor, dass einzelne Retorten bei dem scharfen Feuer, das gegen Ende der Operation gegeben wird, schmelzen. Auch das Gemsenleder lässt sich, da sich seine Poren mit den Verunreinigungen des Phosphors verstopfen, nur einmal gebrauchen.

Von 100 Gewichtstheilen Knochenasche erhält man im Grossen 8 bis 10 Thle. gereinigten Phosphor statt 11 Thln., weil durch den Bruch der Retorten und durch Verbrennung immer etwas verloren geht.

Verpackung. Der Phosphor wird in Weissblechbüchsen von 5 bis 6 Pfd. Inhalt unter Wasser verpackt, die Büchsen verlöthet. Zur Prüfung, ob die Löthung dicht ist, werden sie mit Boden und Deckel auf weisses Fliesspapier gestellt. Es darf keine feuchte Stelle entstehen.

Die einzelnen Büchsen werden in Fässern oder Kisten versendet. Grössere Partien werden auch direct in Kisten oder Fässern, die mit Eisenblech ausgeschlagen sind, verpackt. Um das Gefrieren des Wassers zu verhindern, wird demselben im Winter häufig Weingeist zugesetzt. ALLRIGHT und WILSON verpacken den Phosphor, um möglichst wenig Wasser anwenden zu müssen und doch die vielen Consumenten unbequemen grossen Blöcke zu vermeiden, in folgender Weise: Ein grosser cylindrischer Phosphorblock wird durch Querschnitte in Scheiben und diese durch Radialschnitte in keilförmige kleinere Stücke zerschnitten. Die letzteren werden dann in einen passenden Cylinder aus Blech wieder zu einem Cylinder zusammengelegt und mit Wasser übergossen.

5. Amorpher oder rother Phosphor.

Der amorphe Phosphor ist schon lange bekannt, er wurde jedoch für eine niedere Sauerstoffverbindung gehalten, bis im Jahr 1848 v. SCHRÖTTER seine wahre Natur, als einer allotropen Modification des gewöhnlichen Phosphors erkannte. Schon beim Stehen des gewöhnlichen Phosphors unter Wasser am Licht überzieht er sich mit einer undurchsichtigen, röthlichen Schicht, die immer dicker und dicker wird, bis entweder die ganze Masse die Umwandlung erlitten hat, oder durch die gebildete dicke undurchsichtige Schicht die weitere Einwirkung des Lichtes verhindert wird. Diese Erscheinung beruht auf der Umwandlung des gewöhnlichen krystallinischen Phosphors in die amorphe Modification. Rascher verläuft diese Umwandlung, wenn man gewöhnlichen Phosphor in einer sauerstofffreien Atmosphäre bei 259—267° oder bei Gegenwart einer ganz geringen Menge Jod auf 160° erhitzt.

Der amorphe Phosphor hat eine braunrothe Farbe, ist geruchlos, undurchsichtig, hart und pulverisirbar. Sein spec. Gewicht ist 2,106, während das des gewöhnlichen Phosphors 1,826—1,840 ist. Er entzündet sich erst bei 200°, jedoch in directem Sonnenlicht schon bei 55 bis 60°. An der Luft liegend erleidet er keinerlei Veränderung, und in sämmtlichen Lösungsmitteln, in welchen der gewöhnliche Phosphor sich löst, in Alkohol, Aether, fetten Oelen, Schwefelkohlenstoff etc. ist er unlöslich. Dem Umstand, dass er nicht giftig ist, sich mit chlorsaurem Kali gemischt beim Reiben aber dennoch entzündet, verdankt er seine Anwendung bei der Fabrikation der Zündhölzchen.

Darstellung. Im Kleinen kann man den amorphen Phosphor darstellen durch längeres Erhitzen von gewöhnlichem Phosphor, der sich in einem Glaskölbchen befindet, im Oelbade auf 260°. Die Luft muss aber vor dem Erhitzen durch Kohlensäure verdrängt werden.

Zur Darstellung des amorphen Phosphors im Grossen

bedient man sich des Verfahrens von v. Schrötter, welches zuerst Allright patentirt wurde, wesshalb dieses Verfahren meistens nach diesem letzteren benannt wird. Der Apparat besteht aus einem cylindrisch geformten Gefäss aus Glas oder Porcellan, welches in einer gusseisernen Hülse steht; letztere ist umgeben von einem tiegelartig geformten, gusseisernen Sandbade und dieses wiederum steht in einem analog geformten gusseisernen Kessel, welcher eine Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei enthält. Ueber dem Kessel, welcher die Metalllegirung enthält, ist ein gusseiserner, halbkugelförmig gewölbter Deckel angebracht, welcher die Oeffnungen sämmtlicher Bäder etc. gegen aussen verschliesst. Ausserdem befindet sich über dem innersten, cylindrisch geformten Porcellan- oder Glasgefäss noch ein eigener Deckel, welcher durch eine etwas federnde Vorrichtung angepresst wird, so dass bei plötzlich entstehendem inneren Druck der Deckel etwas gehoben werden und Gas entweichen kann. Von diesem Deckel aus geht ein mit Hahn versehenes Rohr durch den grossen gewölbten Deckel hindurch und endigt unter Wasser oder Quecksilber, so dass Gase aus dem Porcellangefäss in die Luft entweichen können, ohne dass Luft in das Innere dringen kann. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so wird getrockneter Phosphor in das innerste, das cylindrische Porcellangefäss gefüllt, und der äussere Kessel, welcher in einem eigenen Feuerraum steht, allmälig erhitzt. Alsbald schmilzt die Metalllegirung und durch dieses Metallbad wird das Sandbad, durch dieses aber das Porcellangefäss mit dem Phosphor erhitzt. Es entweichen in Folge dessen zuerst Luft, darauf Gase, welche sich an der Luft von selbst entzünden. Die Temperatur des Metallbades wird dann auf 260° (nach Payen auf 280°) gebracht und bei dieser Temperatur so lange erhalten, bis die Umwandlung des gewöhnlichen in amorphen Phosphor beendigt ist, was nach Payen 10 Tage dauert. Während der ganzen Operation wird das Rohr, durch welches die Gase aus dem Phosphorgefäss entweichen, mittelst einer angehängten Lampe erhitzt, damit durch überdestillirenden und sich wiederverdichtenden Phosphor keine Verstopfung eintreten kann. Nach beendeter Umwandlung wird der Hahn des Entbindungsrohres geschlossen, damit bei der nun folgenden Abkühlung nichts von der vorgelegten Flüssigkeit, auch keine Luft in das Gefäss dringen kann.

Coignet in Lyon erhitzt den gewöhnlichen Phosphor zu seiner Ueberführung in amorphen, ohne Anwendung der beiden Bäder, direct in einem gusseisernen Kessel. Der Apparat ist Fig. 126 abgebildet. A ist der tiegelartig geformte Kessel aus Gusseisen, der in einem Ofen direct über dem Feuerraum steht. Die Feuerung geschieht mittelst

Kohks. Durch das Rohr B kann der unter den Rost tretende Luftzug und damit die Temperatur des Kessels genau regulirt werden. Letzterer

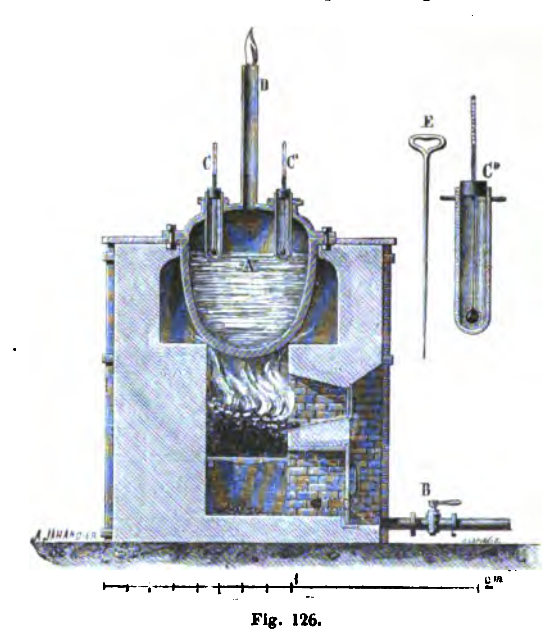


Fig. 126.

wird zu $^2/_3$ mit Phosphor angefüllt, langsam angewärmt und die Temperatur mittelst vier Thermometern C C', die im Deckel des Kessels stecken, beobachtet. D ist ein eisernes Rohr, durch welches Luft und andere Gase entweichen. Während der Operation darf die Gasentwicklung an der Mündung von D nur schwach sein und müssen allenfalls gebildete Ansätze aus dem Rohr D mittelst des Eisenstabes E herausgestossen werden.

Reinigung. Da der amorphe Phosphor immer noch geringe Mengen gewöhnlichen Phosphors enthält, so muss er einem Reinigungsprozess unterworfen werden, der auf verschiedene Weise ausgeführt werden kann. Der Phosphor wird in Stücke zerschlagen und unter Wasser zu einem Pulver zermahlen. Dieser pulverförmige Phosphor wird getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff, worin sich der gewöhnliche Phosphor löst, ausgewaschen. Da diese Art der Reinigung wegen der Leichtentzündlichkeit phosphorhaltigen Schwefelkohlenstoffs gefährlich werden kann, röstet man an manchen Orten den auf eisernen Pfannen ausgebreiteten rohen amorphen Phosphor unter Umrühren. Dadurch verbrennt der gewöhnliche Phosphor zu Phosphorsäure, welche nachher durch Wasser ausgewaschen wird. Nach Coignet besteht die beste Art der Reinigung darin, dass man den rohen amorphen Phosphor mit einer

Lösung von Aetznatron kocht. Dadurch wird der gewöhnliche Phosphor in unterphosphorigsaures Natron und Phosphorwasserstoff übergeführt, von welchen ersteres in Lösung geht, letzteres entweicht. Der Phosphor wird so lange mit neuen Partieen Natronlauge gekocht, als sich noch der höchst unangenehme Geruch des Phosphorwasserstoffs bemerkbar macht. Alsdann wird er mit Wasser gut ausgewaschen. NICKLÈS schlägt vor, den rohen Phosphor mit einer Chlorcalciumlösung von 38—40° B. zu schütteln. Dieses specifische Gewicht liegt zwischen den specifischen Gewichten des gewöhnlichen (1,83) und des amorphen Phosphors (2,106) und es sammelt sich desshalb der gewöhnliche Phosphor an der Oberfläche der Flüssigkeit an, während sich der amorphe Phosphor zu Boden setzt. Ersterer wird mittelst Schwefelkohlenstoff weggenommen.

6. Anwendung des Phosphors.

Bei weitem die Hauptmenge des Phosphors wird zur Fabrikation der Reibzündhölzchen verwendet. In diesem Fabrikationszweig werden in Frankreich jährlich etwa 36000 Kilogr. verarbeitet. Der übrige Consum beträgt nur etwa 500 Kilogr., hauptsächlich für Arbeiten in Laboratorien, Herstellung pharmaceutischer Präparate, Rattengift etc. 24000 Kilogramm werden von Frankreich exportirt, so dass die ganze Production Frankreichs an Phosphor circa 60000 Kilogramm beträgt. Diese repräsentiren, das Kilogramm zu 8—9 Frcs. gerechnet, einen Werth von 480000—540000 Frcs.

Nach R. WAGNER werden jährlich an Phosphor producirt in:

England . .	75000 Kilogr.
Frankreich . } Italien . . . }	100000 „
Zollverein und } Oestreich . . }	100000 „
Zusammen	275000 Kilogr.

Der Verbrauch an amorphem Phosphor wird noch bedeutend zunehmen, wenn alle die Vortheile, welche er zur Fabrikation von Zündhölzchen gegenüber dem gewöhnlichen Phosphor bietet, gehörig berücksichtigt werden.

Zündrequisiten.

1. Geschichtliches. 2. Fabrikation der Streichzündhölzer. 3. Antiphosphorfeuerzeuge.

1. Geschichtliches.

In den frühesten Zeiten wurde das Feuer allgemein durch heftiges Aneinanderreiben von glatten Holzflächen erzeugt, eine Methode, die auch jetzt noch bei fast allen uncivilisirten Völkern gebräuchlich ist. Die Erzeugung von Feuer mittelst Feuerstein und Stahl datirt aus dem 14. Jahrhundert.

Das chemische Feuerzeug wurde 1805 von CHANCEL erfunden und besteht aus einem Gläschen, in welchem sich Asbest befindet, der mit concentrirter Schwefelsäure getränkt ist. Durch Aufdrücken von Hölzchen, die an ihrem einen Ende einen Ueberzug von Schwefel und einen Kopf von einem Gemisch aus Schwefel und Zucker haben, gegen den Asbest tritt in Folge der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Gemisch Entzündung ein, welche sich durch den Schwefel auf das Holz fortsetzt. Dieses Feuerzeug wurde erst durch die Streichzündhölzchen verdrängt.

Sehr bemerkenswerth ist auch das DÖBEREINER'sche Feuerzeug, welches im Jahre 1823 von DÖBEREINER in Jena erfunden wurde. Es beruht darauf, dass ein Strom von Wasserstoffgas, wenn er bei Gegenwart von Luft mit Platinschwamm (feinzertheiltes Platin) in Berührung kommt, sich entzündet. Eine DÖBEREINER'sche Zündmaschine ist weiter oben (S. 37) beschrieben. Sie befindet sich zum Theil noch jetzt in Anwendung, hatte aber niemals die grosse Verbreitung gefunden, wie andere Feuerzeuge, obgleich sie unstreitig das reinlichste und eleganteste Feuerzeug ist.

Im Jahr 1832 kamen die ersten Streichzündhölzer auf. Sie hatten einen Ueberzug von Schwefel und darüber, mittelst Gummi befestigt, einen Ueberzug eines Gemisches von Schwefelantimon und chlorsaurem Kali. Die Entzündung wurde hervorgerufen durch Reiben zwischen Sandpapier, welches mittelst der Finger gegen die Zündmasse gedrückt wurde. Die Fabrikation der Phosphorstreichzündhölz-

chen kam im Jahr 1833 auf, in welchem Jahre merkwürdigerweise fast ganz zu gleicher Zeit in verschiedenen Ländern diese Art von Zündhölzchen fabricirt wurden, wesshalb fast jedes dieser Länder einen eigenen Entdecker für diese Zündhölzchen beansprucht. Es soll jedoch schon DEROSNE im Jahr 1815 die Darstellung von Streichhölzchen mit Phosphor gekannt haben. Die ersten wurden bereitet mit einer Zündmasse aus chlorsaurem Kali und Phosphor. Da diese jedoch für den Transport zu leicht entzündlich waren, so dass deren Fabrikation in manchen Ländern untersagt wurde, ging man zu einem Gemisch von chlorsaurem Kali, Mennige, Braunstein und Phosphor, später von braunem Bleisuperoxyd und Phosphor und zuletzt von Mennige, Salpeter und Phosphor über. Von den Veränderungen, die in neuerer Zeit eingeführt worden sind, wird weiter unten die Rede sein.

Von grosser Bedeutung für die Entwicklung dieses Industriezweiges ist die Anwendung des amorphen statt des gewöhnlichen Phosphors; denn wenn schon der Verbrauch an amorphem Phosphor den zu Anfang allgemein gehegten Erwartungen noch nicht entspricht, so sind doch die Vortheile, welche der amorphe Phosphor dem gewöhnlichen gegenüber bietet, so beträchtlich, dass seine Anwendung sicherlich noch grössere Dimensionen annehmen wird. Es würden durch Anwendung amorphen Phosphors nicht nur die so unangenehmen Krankheitserscheinungen an Kinnladen und Zähnen der Arbeiter in den Zündhölzchenfabriken vermieden, sondern auch zufällige und absichtliche Vergiftungen mit Streichholzköpfen würden zur Unmöglichkeit.

2. Fabrikation der Streichzündhölzer.

Als Material zur Herstellung der Hölzchen bedient man sich am meisten des Weisstannen-, Fichten- und Aspenholzes, seltener des Holzes von Pappel, Birken, Buchen etc. Je nach der Form, die sie erhalten sollen, ist die Herstellungsweise derselben verschieden. Früher hatte man nur vierseitige Hölzchen und stellte sie her durch Zerspalten von Holzklötzchen, die die Länge der Zündhölzchen hatten, mittelst eines Schneidemessers, welches in senkrechter Richtung sich gegen den darunter stehenden Holzklotz bewegte und denselben in Blätter von der Dicke eines Zündhölzchens zerschnitt. Die wiederzusammengelegten Blätter wurden dann mittelst desselben Schneidemessers durch Kreuzschnitte in Hölzchen zerschnitten. Statt eines Messers hat man auch eine Reihe von Messern paralell und in einer Entfernung von einander angebracht, die der Dicke der Zündhölzer entspricht.

Zur Herstellung von runden oder richtiger cylindrischen Hölzchen bedient man sich eines Hobels, dessen Schärfe horizontal umge-

bogen ist. Das Ende dieser horizontalen Umbiegung ist gebildet von einer Anzahl, am besten drei nebeneinanderliegenden geschärften Oesen. Indem man einen derartigen Hobel parallel den Fasern über ein glattes Brett hinwegführt, so werden cylindrische Stäbchen von der Länge der Bretter, Holzdrähte genannt, ausgeschnitten. Die unebene Oberfläche des Brettes wird wieder glatt gehobelt und von Neuem mit dem oben beschriebenen Hobel abgehobelt. Diese Arbeit wird meistens an Ort und Stelle des Vorkommens des betreffenden Holzes ausgeführt, so namentlich im württembergischen Schwarzwalde, in den Wäldern Böhmens, Vorderösterreichs etc.

Die nun folgende Operation, das Zerschneiden der langen Stäbchen durch Querschnitte in Zündhölzchenlänge wird in den Streichhölzchen-Fabriken selbst ausgeführt. Die Maschine dazu besteht in einem Trog, in welchem ein Bündel von Stäbchen vorgeschoben wird, um unter das Schneidemesser zu gelangen. Wrana hat einen Hobel construirt, bei welchem die menschliche Kraft zum Theil durch Maschinenkraft ersetzt ist. Dieser Hobel wird durch einen Mechanismus vorwärts gestossen und durch die Hand des Arbeiters blos angedrückt und geführt. Bei der Maschine von Krutzsch wird nur Maschinenkraft in Anwendung gebracht. Sie besteht im Wesentlichen aus einer Stahlplatte mit beinahe 400 geschürften Oesen, gegen welche das zu zerschneidende Holzstück zuerst angepresst, dann mittelst eines Zangenapparates hindurchgezogen wird. Es sind noch eine grosse Zahl verschiedener Schneidemaschinen construirt, auf welche jedoch hier nicht eingegangen werden kann.

Die zerschnittenen Hölzchen werden, um sie dann in Schwefel zu tauchen, in Rahmen gesteckt, so dass zwischen den einzelnen Hölzchen so viel Zwischenraum bleibt, dass der geschmolzene Schwefel leicht abtropft. Der ganze Rahmen, der Quadratform hat, besteht aus einer Anzahl parallel liegender Brettchen, zwischen welche die Hölzchen so gelegt werden, dass ihre Enden auf der einen Seite bürstenartig und gleichlang hervorragen. Ein solcher Rahmen hat 32 Reihen mit je 40 Hölzchen, so dass er im Ganzen 1280 Stück enthält. Das Einlegen der Hölzchen geschah früher allgemein mittelst Handarbeit, neuerdings hat man jedoch auch sehr sinnreich construirte Maschinen, welche diese Arbeit in viel kürzerer Zeit leisten. Sie fallen dabei in Folge einer stark rüttelnden Bewegung auf einer durchlöcherten Blechplatte durch die Löcher dieser letzteren, deren Anordnung der nachherigen Stellung der Hölzchen im Rahmen entspricht, senkrecht herab in den etwas auseinandergezogenen Rahmen. Letzterer wird dann zusammengezogen, so dass die Hölzchen festgeklemmt werden, und herausgenommen.

Schwefeln. Die aufgesteckten Rahmen werden in horizontaler Lage so in geschmolzenen Schwefel getaucht, dass die aus dem Rahmen hervorragenden Enden der Hölzchen ungefähr 1 Centimeter lang mit Schwefel überzogen sind. Der Schwefel befindet sich dabei in einer flachen Pfanne, deren Boden von einer vollkommen horizontal liegenden Steinplatte gebildet und die so stark erhitzt ist, dass der in einer Höhe von 1 Centimeter darüber stehende Schwefel 125—130° warm erhalten wird. Der ganze Rahmen wird auf einmal soweit eingetaucht, dass die Enden der Hölzchen auf dem Boden aufstehen. Beim Wiederherausnehmen schleudert man den Schwefel so stark ab, dass nur ein dünner Ueberzug haften bleibt.

Statt mit Schwefel werden die Streichhölzchen häufig auch mit Stearinsäure oder Paraffin überzogen. Derartige Hölzchen haben den Vorzug, dass sie beim Anstecken keinen unangenehmen Geruch verbreiten.

Das Betupfen der Hölzchen mit der Zündmasse wird in derselben Weise ausgeführt, wie das Eintauchen in den Schwefel, nur dass die Schicht der Zündmasse blos 3 Millimeter dick ist.

Zum Eintauchen der Streichhölzchen in die Zündmasse hat Higgins eine eigene Maschine construirt. Sie besteht in einer Kette ohne Ende, auf welcher die Rahmen befestigt sind und über das Gefäss, welches die Zündmasse enthält, hinweggeleitet werden. In der Zündmasse befindet sich eine cannelirte Walze, welche in Drehung versetzt wird und in deren mit Masse gefüllte Cannelirungen die Zündhölzchen reihenweise eingreifen. Sie werden durch eine eigene Vorrichtung immer etwas gegen die Zündmasse angedrückt. Da der ganze Apparat in einem Glaskasten steht, so ist die auf die Gesundheit der Arbeiter so schädliche Wirkung des Phosphordampfs beseitigt.

Die Zusammensetzung der Zündmasse ist in den Fabriken sehr verschieden. Sie besteht immer zum kleinsten Theil aus Phospor. Die Hauptmasse bilden die oxydirenden Stoffe und der als Bindemittel zugesetzte Gummi oder Leim. Zu den ältesten Vorschriften gehören die folgenden beiden. Sie sind 1844 von Böttcher gegeben und noch jetzt theilweise in Anwendung.

I.		II.	
Phosphor	4	Phosphor	9
Salpeter	10	Salpeter	14
Mennige	3	Braunstein	14
Leim	6	Gummi	16

Die folgenden Analysen sind von Payen angeführt:

	III.	IV.	V. Statt Schwefel- Stearinüberzug.
Phosphor	2,5	2,5	3,0
Leim	2,0	Gummi 2,5	2,5
Wasser	4,5	3,0	3,0
Feiner Sand	2,0	2,0	2,0
Rother Ocker	0,5	0,5	3
Zinnober oder Berliner Blau	0,1	0,1	0,1—0,5
Chlorsaures Kali	—	—	3.

In deutschen Fabriken wird im Allgemeinen weniger Phosphor angewendet, was aus folgenden Analysen von Zündmassen hervorgeht:

VI.	
Phosphor .	4,7
Gummi . .	14,0
Wasser . .	12,0
Mennige . .	40,0 } „oxydirte Mennige."
Salpetersäure	25,0 }

VII. *		VIII.	
Phosphor. .	8,0	Phosphor.	2,0
Leim . . .	21,0	Leim . .	5,0
Bleisuperoxyd	24,0	Kreide .	3,0
Salpeter . .	24,0	Kienruss .	0,12
		Braunstein	1,0.

Falls man Leim als Bindemittel anwendet, wird dieser in Stücke zerschlagen und drei Stunden lang in kaltem Wasser zum Aufquellen liegen gelassen. Alsdann wird er in den kupfernen Kessel A, Fig: 127 gebracht und dieser in dem Wasserbade BB so stark erhitzt, dass er schmilzt und seine Temperatur gegen 100° steigt. Er wird dann wieder herausgehoben, auf das Holzgestell, Fig. 128, gestellt, der Phosphor in den Leim eingetragen und während des Erkaltens mittelst des mit Borsten besetzten Rührers G gut umgerührt, damit eine möglichst feine Emulsion von Phosphor in Leim entsteht. Dabei werden auch die übrigen, fein zerriebenen Stoffe: der Sand, die Mennige etc. eingerührt. Die Masse wird durch Erhitzen auf 36° auf einem Wasserbade flüssig erhalten und dann auf der Stein- oder Marmorplatte ausgebreitet, auf welcher die Betupfung stattfinden soll. Auch diese Platte ist von unten durch ein Wasserbad erwärmt. Nimmt man statt Leim Gummi als Bindemittel, so wird in derselben Weise operirt, wie oben beschrieben,

* R. Wagner, chem. Fabrikindustrie S. 750.

nur ist es nicht nöthig, die Zündmasse warm auf die Platte zum Betupfen aufzugiessen, auch wird die Platte selbst nicht erwärmt.

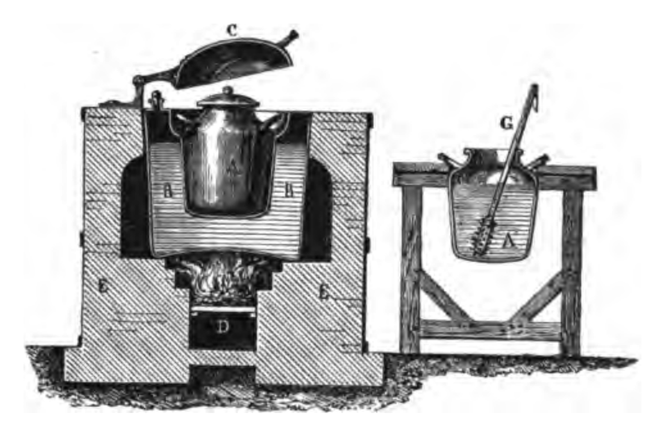


Fig. 127. Fig. 128.

Man kann mit noch weniger Phosphor auskommen, wenn man nach WAGNER den Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst den übrigen Substanzen zumischt. Der Phosphor bleibt dann nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in so feiner Vertheilung zurück, dass er sich sehr leicht entzündet. Die oben angeführte Vorschrift VII bezieht sich auf eine derartige Vermischung und Vertheilung mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff.

Erwähnt sei endlich noch, dass man statt Leim oder Gummi auch Dextrin als Bindemittel anwenden kann.

Zum Trocknen der Zündmasse lässt man die Rahmen auf Gestellen bei Anwendung von Leim 2—3 Stunden, bei Anwendung von Gummi 24 Stunden an der Luft stehen und bringt sie dann in die eigentlichen Trockenstuben. Hier werden sie auf eisernen Gestellen aufgestellt oder aufgehängt.

Die Trockenstuben müssen aus feuerfestem Material erbaut sein. Deren Erwärmung geschieht durch Röhren, welche an dem Boden liegen und durch welche Wasserdampf oder heisses Wasser hindurchgeleitet wird. Der Boden ist mit einer 10—12 Centimeter hohen Sandschicht bedeckt, damit nicht beim Gehen über am Boden liegende Zündhölzchen durch zu starke Reibung Entzündung eintritt. Auch kann bei eingetretener Entzündung durch Aufstreuen des Sandes gelöscht werden. Zwischen den einzelnen Trockengestellen sind verticale Scheidewände aus Eisenblech angebracht, welche den Zweck haben, eine allenfalls eingetretene Entzündung auf ein einziges Gestell zu beschränken.

Nachdem die Zündmasse getrocknet ist, werden die Hölzchen aus

den Rahmen genommen und in Papier, Pappekasten oder Holzbüchsen verpackt.

Zur Verhinderung des Fortglimmens der Hölzchen, nachdem die Flamme erlöscht ist, empfiehlt H. Howse, dieselben vor dem Eintauchen in concentrirten Salzlösungen (Alaun oder Bittersalz, Wasserglas, borsaures, schwefelsaures oder phosphorsaures Ammoniak, Salmiak oder Zinkvitriol) etwa 48 Stunden lang einzuweichen und dann scharf zu trocknen.

Es können in den Streichholzfabriken nicht genug Vorsichtsmassregeln in Anwendung gebracht werden. In jeder Fabrik sollten fortwährend mit Wasser gefüllte Wannen aufgestellt sein, in welche die Arbeiter, welche durch Herumspritzen von Phosphor gefährlich getroffen werden, eintauchen können. Auch für gute Ventilation sollte unter allen Umständen gesorgt sein, denn nur dadurch ist es zu verhindern, dass die Gesundheit der Arbeiter nicht in bedenklicher Weise gefährdet wird.

Schwefelfreie Zündhölzchen. Schon weiter oben wurde erwähnt, dass man zur Vermeidung des unangenehmen Schwefelgeruchs neuerdings auch andere leicht brennbare Stoffe zwischen Zündmasse und Hölzchen bringt. Soll als solche z. B. Stearinsäure aufgetragen werden, so bedient man sich des folgenden Verfahrens. Die aufgesteckten Hölzchen werden in den Rahmen mit ihren unteren Enden auf erhitzte Eisenplatten gestellt und so stark erhitzt, dass die Enden schwach röthlich gebrannt sind. Alsdann taucht man sie in flache verzinnte oder verbleite Gefässe, in welchen sich eine 3—4 Millimeter hohe, geschmolzene, stark erhitzte Schicht von käuflicher Stearinsäure befindet. Dabei dringt die letztere in die Poren des Holzes ein und durchdringt das ganze untere Ende der Hölzchen. Da hierbei nicht blos ein Ueberzug, wie beim Schwefeln der Hölzchen beabsichtigt ist, lässt man die Ramen kurze Zeit in der geschmolzenen Stearinsäure ruhig stehen. Schliesslich werden sie, nachdem sie wieder erkaltet sind, auf die gewöhnliche Weise mit Zündmasse betupft.

Um die Entzündung zu erleichtern, mischt man hiebei weniger Leim resp. Gummi, dagegen mehr oxydirende Stoffe bei, wie z. B. in der folgenden Mischung:

Phosphor . . .	3,0
Gummi	0,5
Wasser	3,0
Sand	2,0
Bleisuperoxyd . .	2,0

Statt Bleisuperoxyd kann auch, aber etwas mehr, Mennige und 0,5 Thle. Salpetersäure genommen werden.

Da 1 Kilogr. Stearinsäure nur 2 Frcs. 70 Ctms. kostet, man aber nur den zehnten Theil Stearinsäure braucht, was man an Schwefel nöthig hat, ausserdem diese Streichhölzchen rascher anbrennen und dabei keinen unangenehmen Geruch verbreiten, ist es zu verwundern, dass sie zu diesem Zweck noch nicht mehr verwendet wird.

Die **Reibzündkerzen** oder **Allumettes Bougies** werden in folgender Weise angefertigt. Ueber einer grossen Walze sind eine Anzahl, 100—200, feiner Baumwolldochte nebeneinander aufgewickelt und werden von dieser, indem die einzelnen Dochte durch einen Kamm auseinandergehalten werden, durch ein Bad von geschmolzenem Wachs oder einer Mischung von 2 Thln. Stearinsäure mit 1 Thl. Wachs hindurchgezogen. Es legt sich dabei um jeden einzelnen Docht ein Ueberzug von Wachs, und damit derselbe gleichmässig dick und die Kerzchen rund werden, zieht man die Dochte, nachdem sie das Bad passirt haben und die Masse etwas Festigkeit angenommen hat, durch Zieheisen, durch welche die dickeren Stellen abgestreift werden. Alsdann werden sie in einer Schneidemaschine in die bestimmten Längen von 4—8 Centimeter zerschnitten, in Rahmen gesteckt und auf die oben beschriebene Weise mit Zündmasse betupft und getrocknet. Die Zündmasse muss sehr leicht entzündlich sein, da der mit Wachs überzogene Docht zu wenig Festigkeit besitzt, um einem starken Druck beim Reiben zu widerstehen.

Die Zusammensetzung einer Zündmasse, welche Merckel für diese Allumettes patentirt wurde, hat folgende Zusammensetzung:

Phosphor	12	
Gummi	14	
Schwefelantimon	3	
Mennige	35	oxydirte Mennige
Salpetersäure	21	
Zinnober	0,1.	

Zulzer hat eine Maschine construirt, bei welcher das Zerschneiden und Einstecken in Rahmen zu gleicher Zeit ausgeführt wird. Die Enden der mit Wachs überzogenen Dochte werden dabei mittelst einer Führung reihenweise in die correspondirenden Löcher einer vertical stehenden Platte geleitet und sowie sie auf der entgegengesetzten Seite der Platte soweit hervorstehen, als der Länge der herzustellenden Kerzchen entspricht, auf der Seite, auf der sie zugeführt werden, mit einem Messer abgeschnitten. Sie stecken dann in der Platte fest, und indem diese soweit verrückt wird, dass eine neue Reihe Löcher vor die Enden der Wachsdochte zu stehen kommt, werden letztere wieder um die Länge eines Kerzchens vorgeschoben u. s. f., und wird auf diese Weise die ganze Platte mit Kerzchen besteckt. Sobald alle Löcher mit Kerz-

chen besteckt sind, wird die Platte durch eine neue ersetzt und werden die Enden der Kerzchen auf die gewöhnliche Weise betupft.

Die Fabrikation der Reibzündkerzen hat sehr rasch eine grosse Ausdehnung erlangt. In Paris allein sind etwa 1500, im übrigen Frankreich etwa 1000 Arbeiter damit beschäftigt. Die Production war schon 1867 auf 2 Milliarden Schachteln gestiegen, welche einen Werth von 4,800000 Frcs. repräsentiren. Die deutschen und schwedischen Steichholz-Fabriken beschäftigen etwa 12000 Arbeiter und deren Fabrikate werden in alle Welttheile verführt.

Zündhölzchen mit amorphem Phosphor. Die Hölzchen werden auf die gewöhnliche Weise zuerst geschwefelt oder mit Stearinsäure getränkt, dann in die auf einer horizontalen Marmorplatte in einer 2 bis 3 Millimeter dicken Schicht ausgebreitete Zündmasse getaucht. Letztere wird bereitet durch Eintragen von 40 Theilen feinpulverisirten chlorsauren Kali's in 60 Thle. einer dicken Gummilösung und Vermischen mit 40 Thln. amorphem Phosphor und 25 Thln. Glaspulver. Soll statt Gummi Leim angewendet werden, so lässt man 1 Thl. des letzteren in 2 Thln. Wasser während 4—6 Stunden aufquellen und löst ihn dann durch $^1/_4$—$^1/_3$stündiges Erwärmen im Wasserbad auf 50 bis 60°. In 75 Thle. dieser Leimlösung trägt man 40 Thle. chlorsaures Kali, 40 Thle. amorphen Phosphor und 15—20 Thle. Glaspulver ein, breitet das Gemisch auf einer mittelst Wasserdampf auf 35—40° erwärmten Marmorplatte aus und betupft damit die Hölzchen. Das Trocknen geschieht auf die gewöhnliche Weise.

Im Jahr 1853 hat Lundström in Schweden ein Patent auf Streichhölzchen genommen, deren Zündmasse nicht giftig ist und die sich nur auf dem dazu gehörigen Reibzeug entzündet. Die Hölzchen werden an ihrem Ende entweder mit Schwefel überzogen, oder auch mit Stearinsäure, Wallrath, Wachs oder Paraffin imprägnirt, dann die Zündmasse aufgetragen. Die Zusammensetzung der Zündmasse ist:

Chlorsaures Kali . .	6
Schwefelantimon . .	2—3
Leim	1.

Die Reibfläche, entweder eine Seite des Pappkastens oder ein eigens aufgeklebtes Papier, ist mit einer Masse von folgender Zusammensetzung bestrichen:

Amorpher Phosphor	10
Braunstein oder Schwefelantimon .	8
Leim	3—6.

Die Zündhölzchen, welche von Paris unter der Benennung Androgynes (Zwitter) in den Handel kommen, sind an ihrem einen, ge-

schwefelten Ende betupft mit einer Masse, welche aus 2 Thln. chlorsaurem Kali, 1 Thl. Kohle und 1 Thl. Umbra besteht und die mittelst Leim aufgetragen wird, an ihrem anderen Ende mit amorphem Phosphor, der ebenfalls mittelst Leim befestigt ist. Diese Zündhölzchen werden bei ihrem Gebrauch in zwei Stücke zerbrochen und die betupften Enden aneinander gerieben.

8. Antiphosphorfeuerzeuge.

Es giebt eine grosse Anzahl von Vorschriften für Herstellung von Zündmassen unter Ausschluss des gewöhnlichen, wie auch des amorphen Phosphors. Die folgenden sind von CANOUIL und soll namentlich IV sehr leicht sich an jeder gewöhnlichen Reibfläche aus Sand oder Glaspulver entzünden.

I.		II.	
Chlorsaures Kali	5	Chlorsaures Kali	6
Crocus Antim. .	0,5	Schwefel . . .	0,5
Oxydirte Mennige	3	Cyanblei . . .	2
Gummi . . .	2	Gummi . . .	2
Wasser . . .	8	Wasser . . .	8

III.		IV.	
Chlorsaures Kali .	5	Chlorsaures Kali .	28,5
Glas	3	Leim	5,4
Dopp. chroms. Kali	2	Dopp. chroms. Kali	2,9
Gummi	2	Salpeters. Blei . .	2,7
Wasser	8	Glaspulver . . .	10,8
		Schwefel	85,0

Derselbe hat auch eine Vorschrift gegeben für Herstellung von Streichhölzchen mit eigener Reibfläche, welche beide frei von Phosphor sind:

Zündmasse:		Reibfläche:	
Chlorsaures Kali .	7,3	Chlorsaures Kali . . .	6
Salpetersaures Blei	2,3	Hammerschlag	1
Saur. chroms. Kali	2,3	Smirgel	1
Schwefel	1,3	Mennige	1
Gummi	6,3	Leim: hinreichende Quantität zur Befestigung der Masse.	
Wasser	18,0		

Nach WAGNER ist die Zündmasse von WIEDERHOLD die vorzüglichste. Sie hat die Zusammensetzung:

Chlorsaures Kali	7,8
Unterschwefligsaures Blei .	2,6
Arabischer Gummi . . .	1,0.

Die Zündmasse der von der französischen Academie zum Gebrauch in den Kasernen empfohlenen Streichhölzchen besteht aus:

Chlorsaurem Kali	90
Saur. chroms. Kali	45
Bleisuperoxyd	25
Mennige	20
Spiessglanzsafran (Crocus Antim.)	20
Schwefelantimon	15
Glas	15
Blutlaugensalz	5
Gummi	15
Wasser	55.

Die Zündmasse entzündet sich nur bei kräftigem Reiben, dadurch ist aber auch die Gefahr einer zufälligen Entzündung verringert.

Jettel stellt die folgenden allgemeinen Principien für die Zündmassen phosphorfreier Streichhölzchen auf: 1) der Hauptbestandtheil der wirksamen Stoffe ist das chlorsaure Kali, dessen Menge zwischen 40 und 92 p. C. schwankt, gewöhnlich aber über 60 p. C. beträgt. Ein Mangel des chlorsauren Kali's ist die Neigung der dasselbe enthaltenden Massen zu Explosionen. 2) Die meisten Massen enthalten ausserdem noch 10—40 p. C. andere sauerstoffabgebende Stoffe. 3) Bei Anwendung von Schwefel beträgt dessen Menge etwa 25 p. C. vom Gehalt an chlorsaurem Kali. Werden Schwefelmetalle statt Schwefel angewendet, so muss davon eine entsprechend grössere Menge angewendet werden. 4) Als Zusätze zur Verlangsamung der Explosion dienen Glaspulver, Sand, Umbra etc. 5) Die Menge der Verdickungsmittel beträgt ungefähr $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ von der Menge der sauerstoffabgebenden Stoffe. Ist dieselbe zu gross, so tritt nur sehr schwer Entzündung ein.

Natrium-Feuerzeug. Die Anwendung des Natriums zu Feuerzeug wurde von Fleck empfohlen. Er erzeugt das Feuer dadurch, dass er eine Natrium-haltige Pille auf nassen Asbest fallen lässt, wobei das Natrium das Wasser zersetzt, der dabei sich entwickelnde Wasserstoff sich entzündet und die Entzündung auf andere Bestandtheile der Pillen überträgt. Durch letztere können dann endlich Schwefelhölzer, Kerzen etc. angesteckt werden. Die Zündpillen werden bereitet aus einem Gemisch von Kautschukteig (1 Kautschuk mit 6 Petroleumäther) mit Schlemmkreide, Eintauchen in ein mittelst Kautschukteig hergestelltes Gemisch von 3 Thln. chlorsaurem Kali mit 1 Thl. Goldschwefel und Schütteln in einem Gefäss mit der eigentlichen Zündmasse, welche Pulverform hat und folgende Zusammensetzung besitzt:

Natrium	5	Thle.
Salpeter	66	„
Schwefelantimon . . .	36,5	„

Diese Pillen müssen natürlich in einer Kapsel aufbewahrt werden, in welcher sie vollkommen vor der Luft geschützt sind, da sonst das Natrium sich oxydirt und unwirksam wird.

Gegen dieses Natrium-Feuerzeug äussert E. Kopp die Bedenken, dass beim Vermischen des Natriums mit chlorsaurem Kali und Schwefelantimon leicht Explosionen entstehen, dass das Natrium mit der Zeit auf das Schwefelantimon, vielleicht auch auf den Kautschuk (?) einwirke, und dass es endlich kaum möglich sein werde, die Zündmasse auch unter einer Decke von Paraffin oder Kautschuk längere Zeit aufzubewahren.

Chlornatrium, Kochsalz.

1. Vorkommen.

Das Chlornatrium gehört zu den in der Natur verbreitetsten Stoffen. Es findet sich in sehr ausgedehnten und mächtigen Lagern in allen Erdtheilen und in den verschiedensten Gebirgsformationen, und ist fast immer von Gyps und Thon begleitet. Diese Steinsalzlager finden sich in bedeutender Mächtigkeit im Muschelkalk, z. B. im Salzkammergut in Oesterreich, in Württemberg, Baden, Ober-Bayern, in Hannover, besonders im Lüneburgischen, in England im bunten Sandstein in grossen Lagern in der Grafschaft Duby, Nottingham etc.; ferner in den Tertiärgebilden der Karpathen in Ungarn und Galizien; im Zechstein, wohin die bedeutenden Steinsalzlager nördlich (Stassfurt etc.) und südlich des Harz (Erfurt etc.), sowie der Mark Brandenburg (Sperenberg), des Teutoburger Waldes etc. gehören; in der Kreideformation, im Keuper, Lias etc. etc. Ausserdem findet sich Chlornatrium in fester Form als Steppensalz, Wüstensalz oder Erdsalz, das sind Efflorescenzen, die sich aus dem Boden von Steppen und Wüsten bilden, wie z. B. in der Nähe des caspischen Meeres, auf der Hochebene von Tibet, am Nordabhang des afrikanischen Hochlandes etc. Endlich kommt es in sehr bedeutender Menge in gelöster Form in einer grossen Zahl von Quellen vor, welche Soolen genannt werden, im Meerwasser, in dem Wasser der sogenannten Salzsee'n und in geringer Menge in allen Brunnenwassern.

2. Eigenschaften.

Das Chlornatrium, NaCl, ist in reinem Zustand ein weisser, fester, in Würfeln ohne Krystallwasser krystallisirender Körper. Es ist nur hygroscopisch, wenn ihm wie gewöhnlich fremde Salze, z. B. Chlorcalcium oder Chlormagnesium beigemischt sind. Die Krystalle, welche sich beim Verdampfen einer wässrigen Lösung abscheiden, sind um so

grösser, je langsamer sie sich gebildet haben. Bei langsamem Verdampfen einer concentrirten Kochsalzlösung erhält man vierseitige hohle Pyramiden mit treppenartig geformten Wänden, welche aber aus Aneinanderlagerungen einzelner Würfel bestehen. Die Chlornatriumkrystalle enthalten kein Krystallwasser, wohl aber schliessen sie Mutterlauge ein, deren Wasser beim Erhitzen in Dampfform übergeht und die Krystalle sprengt, wesshalb dieses Wasser wohl auch Decrepitations- oder Verknisterungswasser genannt wird. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit und in der Glühhitze verflüchtigt es sich, namentlich wenn man über die geschmolzene Masse hinweg einen Luftstrom leitet. Die Löslichkeit des Chlornatriums in Wasser ist bei verschiedenen Temperaturen nicht sehr verschieden: 100 Thle. Wasser lösen bei — 15° 32,73, bei 0° 35,52, bei + 25° 36,13, bei 70° 37,88 und bei 100° 39,61 Thle. Chlornatrium auf. Bei — 15° scheiden sich aus einer concentrirten Lösung wasserhaltige Krystalle von der Zusammensetzung $NaCl + 4HO = NaCl + 2H^2O$ ab, die aber schon bei — 10° ihr Krystallwasser verlieren. In wässrigem Alkohol ist es um so löslicher, je mehr Wasser derselbe enthält. Das spec. Gewicht des Chlornatriums ist 2,10—2,15. Der Geschmack des Chlornatriums ist rein salzig und angenehm.

3. Bergmännische Gewinnung.

Das Salz der verschiedenen Steinsalzlager besteht nie aus chemisch reinem Chlornatrium, sondern enthält mehr oder weniger bedeutende Mengen von Verunreinigungen, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

	Chlornatrium.	Chlorkalium.	Chlorcalcium.	Chlor-magnesium.	Schwefels. Natron.	Schwefels. Kalk.	Schwefels. Magnesia.	Schwefels. Kali.	Mangan-chlorür.	Thon und Eisenoxyd.
Wieliczka . . .	100,00	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—
Berchtesgaden	99,85	—	Spur	0,15	—	—	—	—	—	—
Hall, Tyrol . .	99,43	—	0,25	0,12	—	0,20	—	—	—	—
Schwäb. Hall .	99,63	—	0,09	0,28	—	—	—	—	—	—
Vic. Lothringen	99,30	—	—	—	—	0,50	—	—	—	0,20
Erfurt	98,04	Spur	0,41	0,06	—	1,48	—	—	—	—
Cordona	98,55	—	0,99	0,01	—	0,44	—	—	—	—
Djebel Melah . (Arabien)	97,00	—	—	—	—	3,00	—	—	—	—
Vesuv 1822 . .	83,10	13,90	—	—	1,60	0,70	—	—	—	—
» 1850 . .	62,45	37,55	—	—	—	—	—	—	—	—
» 1855 . .	94,30	—	—	—	0,20	0,70	0,40	1,00	0,60	—

Häufig kommt es auch vor, dass Steinsalz Gase einschliesst. Die letzteren bestehen z. B. im Knistersalz von Wieliczka aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sumpfgas, oder statt des letzteren aus ölbildendem Gas. An manchen Orten findet sich mit dem Steinsalz Petroleum.

Das Ausbringen des Steinsalzes geschieht je nach der Lage desselben durch Schächte oder Stollen, oder es wird, wenn es ganz zu Tage liegt, ein Bruch angelegt und in demselben das Steinsalz, ähnlich wie die Steine eines Steinbruchs, gesprengt. Auch in den Schächten oder Stollen wird es gesprengt oder gefimmelt. Es werden dabei in den Steinsalzbergwerken durch Aussprengen neben- und übereinander grosse Räume gebildet, die durch Pfeiler und Zwischenwände getrennt sind, so dass nach und nach das ganze Lager ausgehöhlt werden kann, ohne dass eine künstliche Unterstützung nothwendig ist.

Das geförderte Steinsalz ist verschieden rein und wird seiner Reinheit entsprechend in verschiedene Sorten getrennt. Je nach der Art seiner Verwendung wird es mehr oder weniger fein gemahlen oder in grösseren Stücken in den Handel gebracht. Das unreinste, durch erdige Bestandtheile braun oder grau gefärbte Steinsalz wird häufig in eigenen Kesseln mit natürlicher oder künstlicher Soole ausgelaugt und die Lauge auf Kochsalz verarbeitet.

4. Gewinnung aus Soolen.

Man hat zwischen natürlichen und künstlichen Soolen zu unterscheiden. Unter natürlichen Soolen versteht man Quellen, welche so viel Kochsalz aufgelöst enthalten, dass es sich lohnt, sie auf Salz zu versieden. Derartige salzreiche Quellen sind jedoch selten, namentlich aus dem Grunde, weil in den oberen Regionen nahe der Oberfläche der Erde sogenannte wilde Wässer sich mit dem Salzwasser vereinigen und dasselbe verdünnen. Um diese Verdünnung durch wilde Wässer zu verhindern, wird häufig durch die Region der wilden Wässer ein Schacht mit wasserdichten Wänden angelegt, der bis auf die noch nicht verdünnte Soolquelle niedergeht und das Eindringen der wilden Wässer verhindert. Häufiger wird ein Bohrloch bis in das Steinsalzlager niedergestossen und aus demselben eine gesättigtere Soole ausgepumpt.

Die künstlichen Soolen unterscheiden sich je nach der Art und Weise ihrer Anlage sehr wesentlich von einander; immer aber werden sie künstlich in der Weise hergestellt, dass man entweder schon gefördertes oder noch lagerndes Steinsalz in reinem Wasser oder in einer zum Versieden zu verdünnten Soole auflöst und dabei die Lösung entweder vollständig mit Kochsalz sättigt oder doch so concentrirt, dass sie sich zum Versieden eignet. So werden Soolen hergestellt in den

sogenannten Sinkwerken, wobei in Steinsalz-führenden Schichten Räume ausgehöhlt und dann mit Wasser gefüllt werden, welch letzteres dann, nachdem es sich mit Kochsalz gesättigt hat, wieder herausgehoben wird. Dabei wird die gebildete Soole entweder auf einmal aus dem Sinkwerk herausgenommen und letzteres von Neuem mit Wasser angefüllt, oder man lässt die Soole an der Sohle des Sinkwerkes allmälig abfliessen und ersetzt das Abfliessende von oben durch frisches Wasser. Man erhält bei diesem Betrieb eine Soole von 27—28 p. C. Nach einer anderen Methode wird ein Bohrloch bis in das Steinsalz geführt und durch dasselbe Wasser von oben zugeleitet, falls nicht die sich in dem Bohrloch ansammelnden wilden Wässer hinreichen. Dieses Wasser sättigt sich in der Tiefe mit Kochsalz und die dadurch gebildete Soole wird alsdann ausgepumpt. In dem Maasse, als die Soole ausgepumpt wird, fliesst frisches Wasser von oben zu und sinkt zwischen Pumpenrohr und den Wänden des Bohrlochs allmälig in die Tiefe, von wo es dann nach eingetretener Sättigung mit Kochsalz wieder in die Höhe gepumpt wird u. s. f. Die Soole, die man nach dieser Methode erhält, ist circa 26procentig. Nach einem weiteren Verfahren wird künstliche Soole bereitet durch Auslaugen von bergmännisch gewonnenem Steinsalz, welches mit Gyps oder Thon verunreinigt ist. Das Auslaugen wird mit dem geförderten Salz meistens über Tag, seltener in der Grube selbst ausgeführt. Man bedient sich dabei eigener Bassins oder grosser Kästen oder Kessel, in welchen man die Salze entweder in reinem Wasser, oder in dünner Soole, an manchen Orten auch in Meerwasser auflöst. Die Concentration der hiebei erhaltenen Soole schwankt zwischen 20 und 25 p. C.

Die Zusammensetzung der Soolen ist sehr verschieden. Der Hauptbestandtheil ist natürlich immer das Kochsalz, doch enthalten alle Soolen ausser diesem noch mehr oder weniger bedeutende Mengen anderer Salze, die auf den Werth derselben ebenfalls von Einfluss sind.

In Folgendem sind einige Analysen natürlicher Soolen gegeben:

	Halle	Schönebeck	Dürrenberg	Kreuznach*
Chlornatrium . . .	17,718	9,623	6,599	1,415
Chlorkalium . . .	0,166	0,007	0,008	0,006
Schwefelsaures Natron	—	0,249	0,208	—
Schwefelsaures Kali .	—	0,014	0,004	—
Chlorcalcium . . .	0,134	—	—	0,261
Chlormagnesium . .	0,406	0,083	0,092	0,023
Schwefelsaurer Kalk .	0,466	0,339	0,250	—

* Die Kreuznacher Soole enthält auch Spuren von Brom, Jod und Lithium.

	Halle	Schöne-beck	Dürren-berg	Kreuz-nach
Schwefelsaure Magnesia .	—	0,012	—	—
Kohlensaurer Kalk . .	—	0,026	0,058	0,003
Kohlensaures Eisenoxydul	—	0,001	0,004	0,005
Kohlensaure Magnesia .	—	—	—	0,001
Schwefelsaure Thonerde .	—	—	—	0,001
Kieselsäure	—	—	—	0,013
Organische Stoffe . . .	—	0,001	0,012	Spur

Die folgende Zusammenstellung enthält Analysen von einigen künstlichen Soolen, die im Allgemeinen reicher an Kochsalz sind als die natürlichen.

	Friedrichs-hall	Bohrloch Artern	Rappenau
Chlornatrium	25,563	23,652	25,850
Chlorkalium	—	0,112	—
Schwefelsaures Kali . .	—	0,272	—
Chlorcalcium	—	—	0,085
Chlormagnesium . . .	0,006	0,395	0,042
Schwefelsaurer Kalk . .	0,437	0,375	0,413
Schwefelsaure Magnesia .	0,022	—	—
Kohlensaurer Kalk . .	0,010	—	0,001

Die Ermittelung des Gehaltes an Rohsalz, das ist des Gehalts einer Soole an sämmtlichen darin gelösten Salzen, kann mittelst einer specifischen Gewichtsbestimmung ausgeführt werden. Man bedient sich dabei der Soolspindeln, welche entweder das specifische Gewicht, oder die Anzahl der in einem Kubikfuss Soole enthaltenen Pfunde Rohsalz (Pfündigkeit) oder Pfunde Wasser (Wasserpfündigkeit) angeben. Zur Reduction des specifischen Gewichts auf den procentischen Salzgehalt einer Soole kann folgende Tabelle von Bischof dienen. Temperatur = 15°.

Spec. Gew.	Kochsalz in p. C.	Spec. Gew.	Kochsalz in p. C.
1,00712	1	1,10323	14
1,012472	2	1,11095	15
1,02146	3	1,11872	16
1,02868	4	1,12655	17
1,03594	5	1,13443	18
1,04324	6	1,14327	19
1,05058	7	1,15038	20
1,05796	8	1,15844	21
1,06539	9	1,16657	22
1,07286	10	1,17476	23
1,08038	11	1,18302	24
1,08795	12	1,19135	25
1,09556	13	1,19975	26

Dabei muss aber der Umstand in Rücksicht gezogen werden, dass durch die Anwesenheit anderer Salze als des Chlornatriums das specifische Gewicht modificirt wird und dass die durch einen Gewichtstheil eines fremden Salzes bewirkte Aenderung des specifischen Gewichtes der Soole nicht gleich ist der Aenderung, die durch denselben Gewichtstheil Chlornatrium bewirkt wird, wesshalb man obige Tabelle nur für den Fall benützen kann, dass sehr geringe Mengen fremder Salze in der Soole enthalten sind. Es muss für Soolen, die grössere Mengen fremder Salze enthalten, bei dieser Reduction eine Correctur angebracht werden, die für die verschiedenen Soolen wegen ihrer verschiedenen Beimengungen verschieden ist, für ein und dieselbe Soole aber dieselbe bleibt, indem bei letzteren die relative Menge der verschiedenen Salze annähernd gleich bleibt.

Unter Grädigkeit einer Soole versteht man die Anzahl der Gewichtstheile Wasser, welche einen Gewichtstheil Rohsalz in der Soole gelöst enthalten. Das Messen, Cubiciren oder Cimentiren der Soole wird auf verschiedene Weise ausgeführt: in Messkasten; in den Soolbehältern oder Siedepfannen, deren Inhalt bekannt ist; durch Beobachtung der Dauer des Ausflusses aus Röhren von bekanntem Querschnitt etc.

Concentration der Soolen. Sehr viele Soolen eignen sich ihres geringen Salzgehaltes wegen nicht, direct auf Kochsalz versotten zu werden. Denselben wird desshalb vorher ein Theil ihres Wassers entzogen, sie werden gradirt, was nach sehr verschiedenen Verfahren ausgeführt werden kann.

Die Dorn- oder Tröpfelgradirung ist dasjenige Verfahren, welches jetzt bei weitem am häufigsten angewendet wird. Dabei tropft die Soole über Wände, die aus Dornen gebildet sind, allmälig herab und erleidet durch Verdunstung eine beträchtliche Concentration. Das Material für diese Dornenwände liefert der Schwarzdorn oder Schlehdorn, welcher so zwischen ein Gerüst aus Holz gelegt wird, dass die einzelnen Reiser nach den Aussenseiten der Wand zu geneigt sind und so übereinander liegen, dass ihre äusseren Spitzen auf beiden Seiten der Wand ebene Flächen bilden, die nach oben zu etwas nach innen von der senkrechten Richtung abweichen. Die Soole wird durch einen über der ganzen Gradirung hinweglaufenden wasserdichten Canal, den Tropfkasten, zugeleitet, fliesst aus diesem durch die Tropfhähne auf kleine Rinnen und tropft endlich aus letzteren auf die Dornen. Je nach der Art und Weise, in welcher die Soole auf diesen Gradirwerken behandelt wird, unterscheidet man: 1) Flächengradirung, wobei man die Soole immer an der Aussenseite der Wand heruntertropfen lässt,

die der herrschenden Windrichtung ausgesetzt ist. 2) Die kubische Gradirung. Dabei tropft die Soole sowohl auf beiden Aussenseiten, als auch im Inneren der Dornenwände herab. 3) Die combinirte cubische und Dreiflächengradirung, welche den grössten Gradireffect liefert. Es stehen dabei zwei Dornenwände, durch einen schmalen Zwischenraum getrennt, nebeneinander. Die Soole tropft auf beiden Seiten und durch das Innere derjenigen Wand, welche der augenblicklich herrschenden Windrichtung ausgesetzt ist, sowie auch über diejenige Aussenseite der zweiten Wand, welche der ersteren zugekehrt ist. Unter jeder Gradirwand hinweg läuft ein wasserdichter Canal, Sumpf oder Hälter genannt, welcher die abgetropfte, gradirte Soole aufnimmt und aus welchen sie so oft wieder auf den Tropfkasten gepumpt und über die Gradirwand herablaufen gelassen wird, bis sie die nöthige Concentration erreicht hat. Doch lässt man die Soole das zweitemal nicht an derselben Stelle wie das erstemal, das drittemal nicht an derselben Stelle wie das zweitemal etc. herabtropfen, sondern theilt die ganze Gradirwand in mehrere Abtheilungen, von welchen jede entweder für frische Soole, oder für einmal herabgetropfte, zweimal herabgetropfte etc. bestimmt ist. Man nennt diese Abtheilungen dem entsprechend ersten Fall, zweiten Fall, dritten Fall etc. Die Hebung der Soole geschieht durch Wasser- oder Dampfkraft. Auch Windmühlen sind vielfach und mit Vortheil angewendet.

Indem die Soole über die Dornenwände herabtropft, verliert sie Wasser und wird dadurch einerseits concentrirt, andererseits werden schwerlösliche Salze abgeschieden. Zunächst scheidet sich auf dem ersten Fall, dadurch dass die Soole auch die Kohlensäure, welche den kohlensauren Kalk als doppelt kohlensauren gelöst hielt, abgiebt, kohlensaurer Kalk ab, während auf den späteren Fällen hauptsächlich Gyps ausgeschieden wird. Die sich auf den Dornen ablagernden Salze werden Dornsteine genannt und bestehen nach dem oben Angeführten auf dem ersten Fall, wenn die Soole beträchtlichere Mengen davon enthält, hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk, auf den späteren aus Gyps.

	Dornstein von Schönebeck:			Dornstein von Dürrenberg:	
	I. Fall	II. Fall	III. Fall.	I. Fall	III. Fall.
Kohlensaurer Kalk . .	88,166	1,497	0,924	0,612	0,113
Schwefelsaurer Kalk .	3,540	95,322	96,138	97,444	98,748
Chlornatrium	2,957	1,669	1,350	0,155	0,438
Schwefelsaures Natron .	2,286	0,087	0,346	0,197	—
Schwefelsaures Kali . .	0,904	0,756	0,592	0,586	0,398
Kohlensaure Magnesia .	1,745	0,275	0,204	0,125	0,084
Schwefelsaure Thonerde	—	—	—	0,555	—
Eisenoxyd	2,104	} 0,094	0,077 {	0,136	—
Thonerde	0,499			—	—
Kieselsäure	2,499	0,300	0,324	0,190	0,219

Es wird demnach durch das Gradiren die Soole nicht blos concentrirt, sondern auch von fremden Salzen befreit, also gereinigt.

Bei fortdauerndem Gradiren wird der Dornsteinüberzug nach einigen Jahren so dick, dass die Dornen herausgenommen und durch frische ersetzt werden müssen. Er kann dann höchstens, aber auch nur an manchen Orten, noch als Düngemittel verwendet werden.

Bei dem Gradiren der Soole findet übrigens ein nicht unbeträchtlicher Verlust an Soole dadurch statt, dass von dem Wind Sooltheilchen mit fortgerissen werden.

Die abgetropfte Soole setzt in dem Sumpf oder Hälter noch einen Niederschlag ab, der im Wesentlichen ebenfalls aus Gyps und kohlensaurem Kalk besteht.

Die Concentration der gradirten Soolen schwankt auf den verschiedenen Salinen zwischen 17 und 25 p. C. Salz, in seltenen Fällen wird sie bis auf 26 p. C. Salzgehalt gebracht.

Die Zusammensetzung der Siedesoole ergibt sich aus folgender Zusammenstellung von Analysen der Schönebecker Saline:

	I. Fall	II. Fall	III. Fall	IV. Fall
Chlornatrium	15,48	19,09	23,54	25,16
Schwefelsaures Kali .	0,23	0,28	0,36	0,55
Schwefelsaurer Kalk .	0,49	0,46	0,38	0,17
Schwefelsaure Magnesia	0,11	0,23	0,23	0,61
Chlormagnesium . . .	0,14	0,15	0,19	0,63

Es existiren, wie schon erwähnt, noch andere Gradirmethoden, sind jedoch zum Gradiren von Soolen nur wenig angewendet.

Die Eisgradirung, welche am Ochotski'schen Meer und Irkutsk in Sibirien angewendet wird, besteht darin, dass man aus der Soole Wasser ausfrieren lässt und das Eis herausnimmt, wobei dann eine concentrirtere Soole zurückbleibt.

Die Sonnengradirung, welche hauptsächlich zum Concentriren des Meerwassers behufs Darstellung von Seesalz verwendet wird (siehe weiter unten) und welche darin besteht, dass man das Wasser der Soole in flachen Bassins durch die Sonnenwärme verdunsten lässt, hat zur Verarbeitung von Soolen kaum Eingang gefunden.

Das Verfahren der Tafelgradirung von v. Baader besteht darin, dass man die Soole in staffelförmig übereinander stehende flache Kasten bringt, dieselbe von dem obersten in den nächstfolgenden u. s. f. abtropfen lässt, bis sie das ganze System passirt hat. Bei der Pritschen- oder Dachgradirung fliesst die Soole über dachartig geneigte Flächen herab. Die Seil- oder Strickgradirung besteht darin, dass man gesättigte Soole an Stricken, die im Gradirhause aufgehängt

sind, herunterlaufen lässt. Dabei findet Abscheidung von Kochsalz statt, das sich auf den Stricken ansetzt und sobald es eine gewisse Dicke erreicht hat, abgeschlagen wird.

Ausserdem wird, wie schon S. 417 erwähnt, schwache Soole dadurch concentrirt, dass man unreines Steinsalz darin auflöst.

Das Versieden der Soole wird entweder in gusseisernen halbrunden Kesseln oder in Pfannen ausgeführt. In neuerer Zeit bedient man sich fast nur noch der Siedepfannen. Dieselben sind aus einzelnen, zusammengenieteten Eisenblechplatten zusammengesetzt und haben runde oder halbrunde, gewöhnlich jedoch vierseitige Gestalt. Die günstigste Grösse der Bodenfläche der Pfannen liegt zwischen 600 und 1000 Quadratfuss. Die Erhitzung geschieht mittelst directer Feuerluft, welche unter der Pfanne in Feuerkanälen circulirt. Die aus der Soole gebildeten Dämpfe werden durch den dachartig über den Pfannen angebrachten Qualmfang, auch Bodenfang oder Schwadenfang genannt, gefasst und in die Luft geführt.

Je nach dem Grad der Reinheit der Soole wird das Versieden in einer oder in zwei Operationen ausgeführt. Soolen nämlich, welche beträchtliche Mengen Gyps oder Glaubersalz enthalten, werden zuerst in eigenen Pfannen so stark versotten, dass sich diese Verunreinigung mit etwas Eisenoxydhydrat, Kieselsäure und Kochsalz in Form eines Schlammes abscheidet, eine Operation, welche man Stören nennt. Das Erhitzen wird dabei so lange fortgesetzt, bis sich eine Kochsalzhaut auf den Soolen bildet, ein Beweis, dass Sättigung der siedenden Soolen eingetreten ist. Sie werden alsdann von dem abgeschiedenen Schlamm getrennt und in anderen Pfannen soweit verdampft, dass sich das Kochsalz abscheidet, welch letztere Operation Soggen genannt wird. Die ersteren Pfannen werden Störpfannen, die letzteren Soggepfannen genannt. Die von diesen Pfannen abziehende Feuerluft wird in manchen Salinen noch unter eigenen Pfannen hinweggeleitet, in welchen die Soole vorgewärmt wird. In sehr vielen Salinen wird übrigens Stören und Soggen in ein und derselben Pfanne ausgeführt. Hat man es mit reiner Soole zu thun, so fällt das Stören weg.

Die Entfernung des Schlammes beim Stören geschieht mittelst Holzkrücken, mit welchen er an den Rand der Pfanne gezogen wird. Man lässt ihn alsdann in Körben abtropfen und die abgetropfte Soole zu der übrigen in die Pfanne zurückfliessen, welche nun, als zum Soggen zubereitet, gaare Soole genannt wird.

Die Operation des Soggens wird in der Weise ausgeführt, dass man das Wasser der gaaren Soole allmälig verdunstet, das sich abscheidende Salz mittelst Krücken herauszieht und auf einem neben der

Pfanne befindlichen Tropfbrett abtropfen lässt. Nach Herausnehmen einer Partie Salz lässt man von Neuem Soole zufliessen, dampft wieder ein, zieht das Salz wieder heraus und fährt mit diesen Operationen so lange fort, bis sich in der Mutterlauge soviel fremde Salze angesammelt haben, dass das sich abscheidende Kochsalz zu unrein wird. Alsdann wird jene bei getrenntem Betrieb aus der Pfanne ablaufen gelassen. Wird dagegen in ein und derselben Pfanne gestört und gesoggt, so lässt man eine neue Portion Soole zufliessen und stört von Neuem. Sollte sich an der Oberfläche der Soole während des Soggens eine zusammenhängende Salzhaut bilden, so wird dieselbe sofort zerstört.

Das feinkörnige Salz erhält man bei 90—100°, das grobkörnige bei 60—70°. Die Reinheit des sich abscheidenden Salzes nimmt im Verlauf des Soggens ab. Während es zu Anfang 95—96 p.C. reines Chlornatrium enthält, sinkt dieser Gehalt gegen Ende auf einige 80 p.C. Die Menge des sich abscheidenden Salzes nimmt mit der Grobkörnigkeit zu, sie beträgt für ganz feinkörniges Salz 100—120, für grobkörniges nur 24—26 Kilogramm in 24 Stunden pro Quadratmeter.

Statt der Blechpfannen hat man an manchen Orten gusseiserne Pfannen. Dieselben bestehen aus einzelnen Gussstücken, deren nach aussen gerichtete Umbiegungen zusammengeschraubt sind. Diese Pfannen sind dauerhafter und billiger als die Blechpfannen.

Selten findet man auf Salinen hölzerne Dampfpfannen, die dann meist aus Tannenbohlen hergestellt sind. Die Erhitzung der Soole geschieht hiebei mittelst kupferner Röhren, durch welche gespannter Dampf geleitet wird.

Endlich sei noch der gemauerten Siedepfannen Erwähnung gethan, bei welchen die Soole durch über die Oberfläche derselben hinwegziehende Feuerluft versotten wird. Da jedoch die ganze Pfanne überwölbt sein muss, ist dabei die Ueberwachung und das Operiren so erschwert, dass diese Art der Pfannen nicht Eingang gefunden haben.

Das Trocknen des Salzes geschieht entweder durch blosses Ausbreiten an der Luft oder durch Erwärmen in eigenen Trockenkammern.

Die Trockenräume sind Kammern, welche entweder durch die von den Pfannen abziehenden Gase oder Dämpfe, oder durch directe Feuerung auf 50—60° gebracht werden. Das Salz wird darin entweder auf hölzernen Horden in einer 9—12 Centimeter hohen Schicht ausgebreitet oder es wird in den Körben und Fässern mit durchlöchertem Boden, in welchen es zum Abtropfen der Mutterlauge gestanden hatte, eingestellt. Die Stöckerl oder Fuderl, die in der Weise bereitet sind, dass man die mit einem Lattenkreuz-Boden versehenen Kufen,

nachdem das Salz ½ Stunde darin abgetropft hat, umstülpt, so dass der ganze Inhalt in einem Block vereinigt bleibt, werden durch Aufstellen auf Gerüste der Trockenkammer getrocknet.

Statt der Trockenkammern hat man auch offene Trockenherde oder Trockenpfannen, deren Boden aus Kalksteinplatten oder Eisenblech hergestellt ist. Die Erhitzung geschieht von unten durch die von den Siedepfannen abziehende Feuerluft oder den Wasserdampf.

Die Kastentrocknung wird in der Weise ausgeführt, dass man das Salz auf durchbrochenen Horden, die in Holzkasten liegen, ausbreitet und unter jene heisse Luft leitet, die die Salzschicht durchzieht und über derselben wieder abzieht. Die Erhitzung der Luft geschieht in Röhren, die auf dem Siedeherd liegen.

In Siebenbürgen endlich trocknet man das Salz an manchen Orten am freien Feuer, indem man die in Hutform gebrachten Salzblöcke, Salzhütchen oder Hurmanni genannt, in eine Reihe um ein freies Feuer aufstellt, nachdem sie getrocknet auf dieselben eine neue Reihe noch feuchter Salzhütchen placirt etc.

Keinenfalls darf beim Trocknen zu hohe Temperatur angewendet werden, weil sonst der Gyps sein Wasser verliert und in Wasser unlöslich, auch das Chlormagnesium theilweise in unlösliche Magnesia umgewandelt wird.

Die Zusammensetzung des Kochsalzes von verschiedenen Salinen ist verschieden, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

	Wimpfen	Schwäb. Hall	Halle	Neusalzwerk	Ischl
Chlornatrium	99,45	98,90	98,36	91,35	87,39
Schwefelsaures Natron .	0,05	0,005	—	1,00	1,25
Chlorcalcium	—	—	—	—	—
Chlormagnesium . . .	—	—	0,28	0,39	2,06
Schwefelsaurer Kalk .	0,28	0,49	1,33	0,57	0,35
Schwefelsaure Magnesia	—	—	—	—	0,43
Kohlensaure Magnesia .	—	0,005	0,03	—	—
Wasser.	—	0,60	—	6,68	7,91
Organ. Substanz. . .	—	—	—	—	0,35

Eine unreinere Sorte Kochsalz kommt unter der Benennung Viehsalz in den Handel. Dasselbe enthält 80—95 p. C. Chlornatrium und zeichnet sich besonders durch einen hohen Gypsgehalt (1—4½ p. C.) sowie auch durch beträchtlichere Quantitäten organischer Substanz aus.

Denaturalisirtes Salz ist ein Kochsalz, welches von der Administration der Länder, in welchen Salzmonopol besteht, mit Stoffen versetzt wird, die es als Zusatz zu Speisen unbrauchbar machen, damit

es nicht anstatt des höher besteuerten reinen Kochsalzes verwendet werden kann. Als Zusätze werden verwendet: Eisenoxyd, Manganerz, Gyps, Glaubersalz, Eisenvitriol, Kohle, Asche etc. Die Zusätze sind verschieden, je nachdem es sich um Herstellung von Düngersalz, Viehsalz oder Gewerbesalz handelt.

Der Pfannenstein, der sich in den Siedepfannen ansetzt, ist besonders reich an Gyps, enthält aber ausserdem auch noch beträchtliche Mengen Kochsalz. Der Pfannenstein der Saline Halle z. B. enthält:

Chlornatrium	29,028
Chlorkalium	1,310
Chlorcalcium	2,431
Chlormagnesium	0,243
Schwefelsaurer Kalk. . .	62,981
Kohlensaurer Kalk . . .	1,265
Kohlensaure Magnesia . .	1,905
Eisenoxyd und Thonerde .	0,304
Kieselsäure	0,533

Andere Pfannensteine enthalten gewöhnlich auch noch schwefelsaures Natron und -Kali, sowie schwefelsaure Magnesia.

Der Pfannenstein wird entweder auf Kochsalz oder Glaubersalz verarbeitet, oder als Düngesalz, als Zusatz zu den Glassätzen für Grünglasfabrikation etc. verwendet.

Die Mutterlaugen, welche beim Soggen der Soole hinterbleiben, sind in den verschiedenen Salinen von sehr verschiedener Zusammensetzung und werden je nach ihrem Gehalt an den betreffenden Salzen auf unreines Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, schwefelsaures Kali etc. verarbeitet. Die Verarbeitung besteht meist darin, dass man die verschiedenen Salze bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Concentration der Lauge fractionirt auskrystallisiren lässt. Bei Brom- oder Jodgehalt werden sie entweder direct zu Bädern verwendet, oder in concentrirter Form als Badelauge in den Handel gebracht.

5. Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser.

Der Kochsalzgehalt des Wassers der verschiedenen Meere ist, wenn auch annähernd, doch nicht vollkommen gleich, und ebenso schwanken die Mengen der anderen Bestandtheile desselben in geringen Grenzen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht. 100 Thle. des Wassers enthalten:

	Nordsee	Grosser Ocean.	Atlant. Ocean.	Mittel-Meer.	Rothes Meer.
Chlornatrium	2,5513	2,5877	2,7558	2,9424	3,030
Chlorkalium	—	—	—	0,0505	0,288
Bromnatrium	0,0373	0,0401	0,0326	0,0556	0,064
Schwefels. Kali	0,1529	0,1359	0,1715	—	0,295
Schwefels. Kalk	0,1622	0,1622	0,2046	0,1357	0,179
Schwefels. Magnesia . .	0,0706	0,1104	0,0614	0,2477	0,274
Chlormagnesium	0,4641	0,4345	0,3260	0,3219	0,404
Kohlens. Kalk und Eisenoxyd	—	—	—	0,0117	—
	3,4384	3,4708	3,5519	3,7655	4,534

Die Art der Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser ist an verschiedenen Orten verschieden.

Das wichtigste und ausgebreitetste Verfahren ist jedenfalls die Gewinnung in den Salzgärten, welche im südlichen Frankreich, Spanien, Portugal, dem südlichen Italien, namentlich auf Sicilien, im Kirchenstaat, Istrien und Dalmatien üblich ist. Das Meerwasser wird dabei zuerst in grosse, mehr oder weniger tiefe Bassins geleitet, in welchen es eine Zeit lang so ruhig steht, dass sich die mechanischen Verunreinigungen aus demselben absetzen. Aus diesen grossen Bassins lässt man das geklärte Wasser in ein System von immer kleineren und flacheren Behältern abfliessen, die nebeneinander in den flachen Boden eingegraben und blos durch dünne Zwischenwände des thonigen Bodens von einander getrennt sind. Nachdem die Wässer die erste Abtheilung des ganzen Systems durchlaufen haben, ist ihre Concentration durch Verdunstung auf circa 20° B. gestiegen. Dabei finden fortwährend Ausscheidungen statt, zuerst von Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Kalk, dann, zwischen 15 und 20° B. von Gyps. In der nun folgenden Abtheilung noch kleinerer und flacherer Bassins wird die Lauge auf 25° B. concentrirt. Folgende Zusammenstellung giebt die Qualität und Quantität der bei der Concentration von 5° auf 25° B. sich abscheidenden Niederschläge:

Von 10 Liter Meerwasser werden abgesetzt:		Grad Baumé
Eisenoxydhydrat	0,031 Grms.	bei 7,1
Kohlensaurer Kalk	0,672 „	
Kohlensaurer Kalk mit etwas kohlens. Magnesia	0,530 „	„ 16,75
Gyps	5,600 „	
Gyps	5,600 „	„ 20,50
Gyps	1,800 „	„ 22,00
Gyps	1,600 „	„ 25,00

Wenn die Lauge die Concentration von 25° B. erlangt hat, wird sie in die letzte Abtheilung, in die kleinsten und flachsten der Behälter geleitet. In dem Maasse, als sich in diesen letzteren die Lauge durch Verdunstung noch weiter concentrirt, scheidet sich das Kochsalz ab, worauf eine neue Partie Lauge in die letzte Abtheilung der Behälter gelassen und zur Krystallisation gebracht wird. Das abgeschiedene Kochsalz wird von Zeit zu Zeit mittelst Krücken herausgezogen, in kleinen Haufen so lange liegen gelassen, bis sich die letzte anhaftende Flüssigkeit entweder in den Boden gezogen oder verflüchtigt hat. Das Salz wird dann in Säcke verpackt und direct in den Handel gebracht.

Von 25° bis 32° B. scheiden sich aus 10 Liter Meerwasser nach Uriglio ab:

Grad Baumé	10 Liter Wasser sind eingeengt auf:	Gyps	Chlornatrium	Schwefels. Magnesia	Chlormagnesium	Bromnatrium
26,25	0,950 Litr.	0,508 Gr.	32,614 Gr.	0,040 Gr.	0,078 Gr.	—
27,00	0,640 „	1,476 „	96,500 „	0,180 „	0,356 „	—
30,02	0,302 „	0,144 „	26,240 „	0,174 „	0,150 „	0,358 Gr
32,04	0,230 „	—	22,720 „	0,254 „	—	0,518 „

Die Verarbeitung der Mutterlaugen wird in verschiedener Weise ausgeführt, je nach den Producten, die gewonnen werden sollen. An manchen Orten werden sie direct in's Meer gegossen.

Im südlichen Frankreich wird die 32° B. zeigende Lauge auf 35° gebracht und scheidet dann in ein oder zwei Krystallisationen Bittersalz und Kochsalz zu ziemlich gleichen Theilen aus. Dieses Gemisch wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die erhaltene Lauge bei Tag und Nacht abwechselnd in verschiedene Behälter geleitet. Sie scheidet dann bei Tag immer eine Krystallisation von Kochsalz, bei Nacht von Bittersalz und einem Doppelsalz: schwefelsaure Kali-Magnesia mit 6 Molekülen Wasser ab. Hierauf wird die obige, von dem Gemisch von Chlornatrium und Bittersalz getrennte Mutterlauge wieder in andere Behälter abgezogen, weiter verdunstet und giebt dann eine Krystallisation von künstlichem Carnallit ($2MgCl + KCl + 10HO$). Der letztere wird durch Wiederauflösen in Wasser und Auskrystallisirenlassen auf Chlorkalium verarbeitet. Es geschieht das letztere auf dieselbe Weise, wie weiter unten bei der Darstellung des Chlorkaliums aus dem Stassfurter Carnallit genauer angegeben ist.

Die Porosität des Bodens und die Veränderlichkeit des Wetters sind namentlich der Verarbeitung der Mutterlaugen nach dem eben be-

schriebenen Verfahren sehr ungünstig; denn wenn die Concentration der Mutterlauge auf 35° B. gestiegen ist, so bewirkt etwas mehr oder weniger Wasser, etwas mehr oder weniger Abkühlung während der Nachtzeit die Abscheidung sehr verschiedener Producte.

Für Verarbeitung der Mutterlaugen empfiehlt PAYEN angelegentlich das von MERLE auf den Salinen der Insel Camargue und von Alais eingeführte Verfahren, wobei dieselben durch Abkühlung mittelst des CARRÉ'schen Apparates auf verschiedene Producte verarbeitet werden. Das Meerwasser wird bei diesem Verfahren in den Salzgärten nur auf 28° B. gebracht, bei welcher Concentration sich etwa 80 p. C. des Kochsalzgehaltes abscheiden. Die von dem Salz getrennte, in einem grossen Reservoir gesammelte Mutterlauge wird in folgender Weise verarbeitet:

Abscheidung des Glaubersalzes. Aus dem Reservoir wird die Lauge durch unterirdische Röhren je nach Belieben in Gefässe geleitet, in welchen die mit dem Ammoniak des CARRÉ'schen Eisapparates gefüllten Röhren liegen und in welchen eben so viel Wasser zugesetzt wird, dass sich bei der folgenden Krystallisation mit dem Glaubersalz nicht auch Kochsalz abscheidet. Zur Verkühlung leitet man die Lauge durch Röhren, welche in auf — 18° abgekühlter Lauge einer vorhergehenden Operation liegen, so dass sie, schon auf — 10° abgekühlt, in das eigentliche Krystallisirgefäss kommt. Hier wird sie dann durch die Röhren der CARRÉ'schen Maschine noch weiter, bis auf —18° abgekühlt. Dadurch scheiden sich etwa 85 p. C. des vorhandenen Glaubersalzes in Krystallen ab, welche durch Schöpfgefässe, die an einer Kette ohne Ende befestigt sind, weggeführt und dann auf einer Schleuder von Wasser befreit werden. Schliesslich wird es, da gewöhnlich wasserfreies Glaubersalz verwendet wird, calcinirt.

Abscheidung des Restes des Kochsalzes. Die bei der vorhergehenden Operation erhaltene Mutterlauge wird durch Filtriren über rohes Seesalz mit Chlornatrium gesättigt und dann in Siedepfannen nach der gewöhnlichen Methode auf reines Kochsalz versotten. Das hiebei erhaltene Kochsalz ist, nachdem es durch einen methodischen Waschprocess mit Chlornatriumlösung von seinem Chlormagnesiumgehalt befreit worden ist, ein sehr reines Product.

Abscheidung des Chlorkaliums. Die von dem Kochsalz getrennten 34° B. zeigenden Mutterlaugen lässt man in Krystallisirgefässe laufen, in welchen sich nach kurzer Zeit Krystalle von künstlichem Carnallit (2MgCl + KCl + 12HO) abscheiden. Aus diesen wird entweder durch kaltes Wasser allein oder durch Erhitzen mit wenig Wasser und nachheriges Abkühlen das Chlormagnesium ausgezogen. Das

hiebei erhaltene Product enthält durchschnittlich 90 p. C. reines Chlorkalium, der Rest besteht aus Wasser, Spuren von Chlormagnesium und aus erdigen Beimengungen.

Abscheidung des Chlormagnesiums. Wenn man die vom künstlichen Carnallit getrennte Mutterlauge auf 38° B. concentrirt, so scheidet sich nach dem Erkalten ziemlich reines Chlormagnesium in krystallinischen Massen ab, welches zu Kältemischungen, zur Darstellung reiner Salzsäure, zur Verhinderung der Bildung von Staub auf Strassen, auf welche es aufgestreut wird und dieselben vermöge seiner hygroscopischen Eigenschaft feucht erhält, verwendet wird.

Die Gewinnug des Broms aus den letzten Mutterlaugen, die bei der Bereitung des Seesalzes resultiren, ist weiter oben (S. 343) beschrieben.

Nach einem anderen von Merle auf Camargue eingeführten Verfahren werden 45 p. C. des Kali's der Mutterlaugen in Form von Chlorkalium, 55 p. C. als schwefelsaures Kali gewonnen. Man lässt dort die Mutterlaugen an der Luft verdunsten und drei Krystallisationen abscheiden: die erste, bei 32° B., besteht aus fast reinem Kochsalz, die zweite, zwischen 32 und 35°, aus ziemlich gleichen Theilen Kochsalz und Bittersalz, die dritte, zwischen 35 und 37° abgeschiedene (sel d'été), enthält neben Kochsalz und Bittersalz die ganze Menge des Kali's zum Theil als künstlichen Carnallit, zum Theil als schwefelsaure Kali-Magnesia.

Die zweite Krystallisation, das Gemisch von Kochsalz und Bittersalz, wird in Wasser gelöst und durch Kühlvorrichtungen geleitet, in welchen sich aus den beiden Salzen durch doppelte Zersetzung Chlormagnesium und Glaubersalz bilden, welch letzteres auskrystallisirt.

Die dritte Krystallisation (sel d'été) wird bei 90—100° in wenig Wasser wieder aufgelöst und giebt dann beim Wiedererkalten eine Krystallisation von schwefelsaurer Kali-Magnesia

$$(KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6HO),$$

welche entweder auf Pottasche * verarbeitet oder als Düngesalz in den Handel gebracht wird. Die davon getrennten Mutterlaugen werden auf — 15 bis — 17° abgekühlt und scheiden dabei den letzten Rest des Glaubersalzes ab. Zur Abscheidung der letzten Reste des Kochsalzes werden die Mutterlaugen auf gewöhnliche Weise versotten. Endlich werden sie nach Scheidung des Kochsalzes mit Chlormagnesium einer früheren Operation versetzt und geben dann beim Erkalten eine Krystallisation von künstlichem Carnallit, der auf die gewöhnliche Weise

* Die Art und Weise der Verarbeitung dieses Doppelsalzes auf Pottasche siehe weiter unten unter »Pottasche«.

durch Behandlung mit Wasser in Chlormagnesium und Chlorkalium getrennt wird.

Die Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser wird auch noch in anderer Weise ausgeführt. Namentlich sind es die Verfahren der Concentration des Meerwassers, welche sich wesentlich von einander unterscheiden. Das an manchen Orten eingeführte Versieden der Lauge wird in der gewöhnlichen Weise durch Soggen des Kochsalzes ausgeführt.

In Holland wird Meerwasser zum Concentriren auf gewöhnlichen Gradirwerken (S. 419) gradirt. Auf der Insel Wight, sowie zu Lymington (Hampshire) wird das Meerwasser in Salzgärten bis auf 1/6 seines Volumens concentrirt. An der Küste der Normandie, hauptsächlich zu Avranchin, gewinnt man das Kochsalz aus dem Meerwasser durch die sogenannten Laveries. Dabei wird am flachen Meeresufer ein Damm von Meeressand aufgeworfen, welcher bei Fluthzeit von dem Meerwasser bespült und mit demselben durchdrängt wird. Während des Zurücktretens des Wassers zur Zeit der Ebbe verdunstet ein Theil der Feuchtigkeit, es effloreseirt Kochsalz auf die Oberfläche der Dämme und wird abgenommen. Diese Krusten werden mit Meerwasser ausgelaugt und die erhaltene Lauge auf die gewöhnliche Weise versotten. Endlich lässt man an manchen Orten in Sibirien aus dem Wasser durch blosses Stehen an der Luft Eis auskrystallisiren und concentrirt dadurch die Lauge allmälig derart, dass ihr Gefrierpunkt auf — 18° sinkt, wobei sich dann schon bei —14° Kochsalz abscheidet.

Die Zusammensetzung des Kochsalzes aus dem Meerwasser ist, wie aus folgenden Analysen hervorgeht, verschieden:

	Charente inférieure	Languedoc	Trapani Sicilien	St. Ubes Portugal
Chlornatrium	96,42	95,11	96,35	95,19
Schwefelsaures Natron .	—	—	0,51	—
Chlormagnesium . . .	0,20	0,23	0,50	—
Schwefelsaurer Kalk . .	1,95	0,91	0,45	0,56
Schwefels. Magnesia . .	0,43	1,30	—	1,69
Unlöslicher Theil . . .	1,00	0,10	0,07	—
Wasser	—	2,35	2,12	2,45

Von allen Sorten des Kochsalzes aus Meerwasser sind die portugiesischen die beliebtesten, namentlich ist das Salz von St. Ubes zum Einpöckeln von Fleisch und Fischen sehr gesucht. Man hat früher geglaubt, dass dieses Salz seine Beliebtheit dem höheren Gehalt an schwefelsaurer Magnesia verdanke. Nach Payen ist aber daran blos seine physikalische Beschaffenheit, schöne weisse Farbe, grössere Dichte

u. a. schuld und wirkt französisches und englisches Seesalz ganz in derselben Weise, wenn es in richtiger Weise zubereitet ist.

6. Salzproduction *.

In Deutschland werden gegenwärtig über 9,000,000 Ctr. Salz producirt, welche sich etwa in folgender Weise vertheilen:

Norddeutscher Bund:

Die älteren Provinzen Preussens	5,200000 Ctr.
„ Provinz Hessen	216000 „
„ „ Hannover . . .	864000 „
Braunschweig	125000 „
Thüringen	280000 „
Mecklenburg	85000 „
Lippe-Detmold und Waldeck .	30000 „
zusammen	6,800000 Ctr.

Süddeutsche Staaten:

Württemberg .	925000 Ctr.
Bayern . . .	825000 „
Baden . . .	350000 „
Hessen . . .	250000 „
zusammen	2,350000 Ctr.

In Oesterreich betrug die Salzproduction:

Im Jahr 1859	7,754000 Ctr.
1862	7,861081 „
1864	8,300000 „
1867	9,560000 „

Die Salzproduction von Frankreich betrug im Jahr 1868:

in den Seesalinen . .	8,030000 Ctr.
„ „ Lavaries . .	11250 „
Stein- und Sudsalz .	2,300600 „
	10,341850 Ctr.

Die Production des Seesalzes vertheilte sich in Frankreich auf:

5 Departements am Mittelmeer	2,859304 Ctr.
5 „ „ atlant. Ocean und am Meerbusen von Biscaya	5,032800 „
4 Departements am Canal	34000 „
Corsica	2400 „

* Nach R. WAGNER, chem. Fabrikindustrie S. 222.

Nach PAYEN wurden aus Frankreich ausgeführt:

1855 2,921844 Ctr.
1856 4,943266 „
1864 2,747442 „

Grossbritannien hat die bedeutendste Salzproduction, indem daselbst pro Jahr durchschnittlich

32,400000 Ctr.

Salz producirt werden. Bei weitem die Hauptmenge wird bergmännisch gewonnen und stehen in dieser Beziehung die grossartigen Werke von Northwich in der Grafschaft Cheshire obenan. Ausserdem bezieht England noch etwa 200000 Ctr. portugiesisches Salz, welches zum Einpöckeln von Fleisch und von Fischen verwendet wird.

In Holland findet keine eigentliche Salzproduction statt, indem dort nur fremdes Salz raffinirt wird. Die Menge des raffinirten Salzes beträgt jährlich etwa

600000 Ctr.,

wovon jedoch 180 Ctr. wieder in's Ausland gehen.

Auch Belgien raffinirt blos fremdes Salz. Von der ganzen Menge:

1,200000 Ctr.

raffinirten Salzes werden 80000 Ctr. wieder ausgeführt.

Die Menge des in Italien producirten Salzes betrug

	1858	1867
an Seesalz	4,314000 Ctr.	7,354000 Ctr.
an Sudsalz	224000 „	228000 „
an Steinsalz	400000 „	143000 „
zusammen:	4,938000 Ctr.	7,725000 Ctr.

In Portugal werden jährlich etwa 6,000000 Ctr., in Spanien 7,800000 bis 8,000000 Ctr. Kochsalz producirt. Aus beiden Ländern wird die Hauptmasse desselben ausgeführt.

Russland producirt jährlich etwa

8,000000 bis 9,000000 Ctr.

Davon ist über die Hälfte Seesalz, der Rest besteht hauptsächlich aus Sudsalz und Steppensalz. Die Steinsalzproduction ist noch sehr gering.

In Schweden werden etwa 560000 Ctr., in Norwegen 1,000000 Ctr., in Dänemark 400000 Ctr. Kochsalz eingeführt.

Die Salzeinfuhr der Schweiz, welche zum Theil auf fremdes Salz angewiesen ist, beträgt 140000 Ctr. Dazu kommt die Production der Salinen in Aargau, welche jährlich 530000 Ctr. liefern, so dass die Gesammtconsumtion 670000 Ctr. jährlich beträgt.

7. Anwendung des Salzes.

Die wichtigste Anwendung des Kochsalzes ist die als Nahrungsmittel der Menschen. Ausserdem wird es noch angewandt als Viehfutter und überhaupt in der Landwirthschaft. Sehr bedeutende Mengen werden ferner verbraucht bei der Bereitung der Soda nach dem LEBLANC'schen Verfahren; bei der Darstellung der Salzsäure, des Chlors, des Salmiaks, des Sublimats und Kalomels, bei der Fabrikation des Natriums und Aluminiums; in der Weiss- und Rothgerberei, beim Glasiren der Thonwaaren und in der Seifensiederei zum Aussalzen der Seife. Man bedient sich desselben ferner zum Conserviren des Holzes, Einsalzen der Rübenpresslinge aus den Rübenzuckerfabriken, ebenso der Fische, des Fleisches und der Butter, um sie haltbar zu machen. Endlich werden auch beträchtliche Mengen Kochsalz in Laboratorien, zur Herstellung von Kältemischungen etc. verwendet.

Schwefelsaures Natron, Glaubersalz.

1. Geschichtliches, Vorkommen. 2. Eigenschaften. 3. Gewinnung desselben, sowie der rohen Salzsäure. 4. Gewinnung des Glaubersalz aus anderen Rohmaterialien. 5. Reinigung. 6. Anwendung.

1. Geschichtliches, Vorkommen.

Das Glaubersalz wurde zuerst von Glauber 1658 beschrieben, welcher dasselbe aus den Rückständen von der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure darstellte. Es wurde von ihm seiner medicinischen Wirkungen wegen sal mirabile, von späteren Chemikern sal mirabile Glauberi genannt. Im Grossen wurde es zuerst in Friedrichshall in Hildburghausen dargestellt und von da vom Jahr 1767 an in den Handel gebracht.

Das schwefelsaure Natron ist ein Bestandtheil sehr vieler Quellwasser, besonders der Salzsoolen. Auch das Wasser vieler See'n, sowie das Meerwasser enthalten schwefelsaures Natron, das sich bei Verarbeitung des letzteren in den Mutterlaugen ansammelt. Die See'n der Araxesebene scheiden grosse Massen eines Salzes, das aus schwefelsaurem Natron, Kochsalz und kohlensaurem Natron besteht, ab. Die Abscheidung geschieht in Form von Krusten an den Ufern der See'n, von wo sie sich theilweise ablösen und auf der Oberfläche des See's herumschwimmen.

Reines schwefelsaures Natron findet sich als Mineral, Thenardit. Mirabilit ist wasserhaltiges schwefelsaures Natron, während Glauberit eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalk ist. Auch eine Doppelverbindung mit schwefelsaurer Magnesia, Blödit, findet sich als Mineral. Im Ebrothale in Spanien kommen zwischen Gyps und Thon beträchtliche Lager von wasserhaltigem Glaubersalz vor.

2. Eigenschaften.

Das Glaubersalz, $NaO, SO^3 + 10HO$ oder: $\left.\begin{matrix} SO^2 \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 10H^2O$, krystallisirt aus wässriger Lösung in Form von schön ausgebildeten,

durchsichtigen säulenförmigen Krystallen, die beim Liegen an der Luft allmälig unter Abgabe ihres Krystallwassers verwittern, zuerst undurchsichtig werden und dann zu einem amorphen Pulver zerfallen.

100 Thle. Wasser lösen bei 0° 12 Thle. krystallisirtes Glaubersalz, bei 25° 100 Thle., bei 33° 322 Thle., bei 40° 291 Thle., bei 50° nur noch 262 Thle. davon auf. Die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser nimmt demnach nicht wie die fast aller anderen Salze mit steigender Temperatur fortwährend zu, sondern sie hat bei 33° ihr Maximum und sinkt von da ab auch bei steigender Temperatur, so dass, wenn man eine bei 33° gesättigte Glaubersalzlösung höher erhitzt, sich festes Salz abscheidet.

Eine bei 33° gesättigte Lösung von Glaubersalz in Wasser scheidet, wenn man sie in gutverschlossenen oder mit Watte bedeckten Gefässen ruhig stehen lässt, beim Erkalten kein festes Salz ab. Die Salzabscheidung tritt aber fast plötzlich ein, wenn man die Lösung bei Luftzutritt schüttelt oder einen kleinen Glaubersalzkrystall in dieselbe hineinwirft.

8. Gewinnung des Glaubersalzes und der Salzsäure.

Gewinnung des Glaubersalzes aus Kochsalz und Schwefelsäure. Diese Methode der Darstellung ist im Princip noch ganz dieselbe, die seiner Zeit der Entdecker dieses Salzes, Glauber, in Anwendung brachte. Sie beruht auf zwei aufeinander folgenden chemischen Prozessen, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz hintereinander verlaufen. Es bildet sich zuerst saures schwefelsaures Natron und Salzsäure nach der Gleichung:

$$NaCl + 2SO^3, HO = (NaO, SO^3 + SO^3, HO) + HCl$$

oder:

$$NaCl + \left.\begin{matrix}SO^2\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\ Na.H.\end{matrix}\right\} O^2 + HCl.$$

Das bei diesem ersten Prozess gebildete saure schwefelsaure Natron wirkt dann bei höherer Temperatur auf ein weiteres Molekül Kochsalz ein und bildet neben Salzsäure neutrales schwefelsaures Natron:

$$(NaO, SO^3 + SO^3, HO) + NaCl = 2(NaO, SO^3) + HCl$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\ NaH\end{matrix}\right\} O^2 + NaCl = \left.\begin{matrix}SO^2\\ Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + HCl.$$

Die Apparate, in welchen diese Zersetzung ausgeführt wird, sind von sehr verschiedener Einrichtung.

Darstellung in Glasretorten. Die letzteren können zu diesem Zwecke nur an den Orten verwendet werden, an welchen das Glas noch

zu ausnehmend billigem Preis zu haben ist, oder im Falle die Sulfatfabrik mit einer Glasfabrik in Verbindung steht, in welcher die zerbrochenen Retorten direkt wieder auf Glaswaaren verarbeitet werden.

Die einfachste Einrichtung dieser Art ist Fig. 131 abgebildet. Sie besteht aus vier oder mehr in einem Ofen sitzenden Glasretorten. Jede einzelne Retorte C′ steht mit einer Vorlage in Verbindung, welche die zur Absorption der bei der Einwirkung entweichenden Salzsäure nöthige Wassermenge enthält. Die Beschickung der Retorte mit dem Kochsalz geschieht ausserhalb des Ofens in der Weise, dass man den Hals derselben senkrecht stellt und durch einen weiten Trichter die nöthige Menge Kochsalz eingiebt. Alsdann wird sie in den Ofen gesetzt, die Schwefelsäure mittelst eines Trichters C″ mit knieförmig gebogenem Trichterrohr zugesetzt und der Hals der Retorte mit der Vorlage in Verbindung gesetzt. Es wird so lange erhitzt, als noch Salzsäure übergeht.

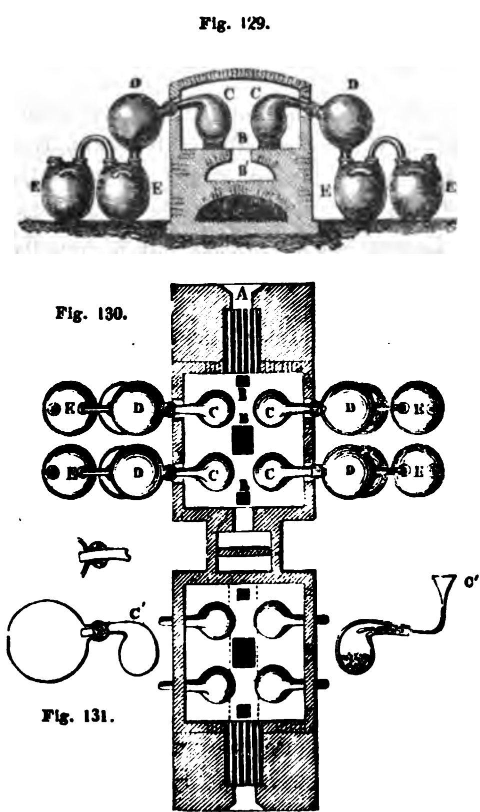


Fig. 129.

Fig. 130.

Fig. 131.

Ein Apparat mit verbesserter Vorrichtung zur Absorption des salzsauren Gases ist Fig. 129 und 130 abgebildet. CC Glasretorten, welche die Mischung von Kochsalz und Schwefelsäure enthalten und die in zwei Reihen in einer Anzahl von vier, sechs, acht oder zehn in einem Ofen stehen und durch die Feuerluft des Ofens A erhitzt werden. Die letztere gelangt durch die Feuerkanäle B′, B, B, B zu den Retorten, welche in einem aus feuerfesten Steinen gemauerten Raum stehen. Je zwei solcher Ofen mit vier, sechs, acht oder zehn Retorten sind verkoppelt und entsenden die abgehende Feuerluft durch eine gemeinsame Esse, in welcher eine circa 1 Meter hohe Zwischenwand aus feuerfesten Steinen angebracht ist. Die letztere hat den Zweck, ein sich Stossen der von ent-

gegengesetzten Seiten zutretenden Feuergase zu verhindern. Die Vorrichtung zur Verdichtung resp. Absorption der salzsauren Gase besteht aus einem doppelt tubulirten Ballon D, in dessen einem Tubulus der Hals der Retorte steckt und luftdicht eingekittet ist, während der zweite Tubulus mit dem Tubulus eines darunter stehenden Ballons E in Verbindung steht. Auch dieser hat einen zweiten Tubulus und entweichen die in diesem Ballon noch nicht verdichteten Dämpfe durch ein weites Rohr in einen zweiten und von da in einen dritten ebensolchen Ballon. Die in D verdichtete Säure tropft in den darunter stehenden Ballon E, der von Anfang an leer war. Die hier angesammelte Säure ist die unreinste. In dem zweiten und dritten Ballon befindet sich die zur Absorption der Salzsäure nöthige Menge Wassers. Die in denselben sich bildende wässrige Salzsäure ist, da sich in dem ersten Ballon die Hauptmasse der Verunreinigungen verdichtet haben, ein reineres Product. Will man die letzten Reste der Salzsäure verdichten, so muss sie durch ein System von Vorlagen hindurchgeleitet werden, wie dies weiter unten beschrieben ist.

Darstellung des schwefelsauren Natrons und der Salzsäure in Cylindern. Ein Apparat für dieses Verfahren ist Taf. IX, Fig. 1 und 2 abgebildet. Ein jeder Ofen, deren 5—25 und noch mehr nebeneinander aufgestellt sind, enthält zwei, manchmal auch vier Retorten A A aus Gusseisen, welche 1 Meter 66 Centimeter lang und 66 Centimeter weit sind, über einer Feuerung B. Die Retorten liegen in einem gewölbten Raum, der mit Gemäuer C D aus feuerfesten Backsteinen umgeben ist, und werden von allen Seiten von den Feuergasen umspült. Letztere entweichen, nachdem sie an dem Gewölbe D zurückgeworfen worden sind, durch den Fuchs e in den Feuerkanal f, von da in den über sämmtliche Oefen dahinziehenden Feuerkanal gg, durch welche sie endlich in den gemeinsamen Schornstein H, Fig. 7 geleitet werden. Die gusseisernen Cylinder sind auf beiden Seiten offen und werden mittelst gusseiserner Deckel verschlossen, die mit Hülfe eines Thonkittes auflutirt werden. Das Innere einer jeden Retorte steht mit den Absorptionsapparaten durch ein Ansatzrohr j aus Steinzeug in Verbindung, welches in einer Oeffnung des einen Deckels luftdicht befestigt ist. Die Art und Weise der Befestigung dieser Allonge j geht aus Fig. 5 hervor: a ist ein kurzes Rohr aus Steinzeug, welches an beiden Seiten des Deckels hervorragt und über dessen äusseres Ende die Allonge j greift. Die Verbindungsstelle ist mit einem Thonkitt überzogen. Das andere Ende der Allonge steht in Verbindung mit der ersten Bombonne, welche ihrerseits wieder durch das Rohr K (Fig. 1 und 7) mit der folgenden Bombonne aus der zweiten Reihe communicirt. Röhren

ähnlicher Art L L verbinden sämmtliche Bombonnes der zweiten Reihe, diese steht durch L′ mit der dritten Reihe, letztere durch L″ mit einer vierten Reihe u. s. w. bis zu sechs Reihen Bombonnes in Verbindung. Aus der letzten Reihe gelangen die Gase endlich durch das Rohr O in den gemeinsamen Schornstein H. R (Fig. 1 und 3) ist eine Oeffnung im zweiten Deckel, in welche der Bleitrichter S eingesetzt oder welche mittelst des Stöpsels S′ verschlossen wird.

Jeder Cylinder wird mit etwa 160 Kilogramm Kochsalz beschickt, der Deckel desselben auflutirt und 128 Kilogramm Schwefelsäure von 64° B. durch den Trichter S eingegossen. Alsdann wird der Trichter wieder herausgenommen und die Oeffnung mittelst des Stöpsels S′ und Thonkitt luftdicht verschlossen. Die Erhitzung, welche zu Anfang gelinde sein muss, wird gegen Ende der Operation mehr und mehr gesteigert. Dabei entweicht das salzsaure Gas durch die Allonge j in die erste Bombonne I, welche vollkommen leer ist und in welcher sich mechanisch mitgerissene und andere Verunreinigungen verdichten. Von da geht das gereinigte Gas durch K in die zweite Reihe Bombonnes, die bis etwa zur Hälfte mit Wasser angefüllt sind, von da in die dritte u. s. w., bis die nicht absorbirten Gase endlich durch den Schornstein H entweichen.

Die Verbindung der Bombonnes geschieht am besten in der Fig. 132 versinnlichten Weise. A, B Bombonnes, in deren Tubulaturen die weiten Verbindungsröhren C, D befestigt sind. G H ein Trichter, durch welchen das Wasser eingegossen wird und welcher in letzteres eintaucht. E E′, F F′ Kautschukröhren, welche den unteren Theil der Bombonnes miteinander in Verbindung setzen. Das Wasser, welches durch den Trichter G H eingegossen wird, nimmt seinen Lauf durch A und das Rohr E E′ in die zweite Bombonne B, von da durch F F′ in die dritte, von da in die vierte, fünfte etc. Bombonne, bis es das ganze System durchlaufen hat. Das salzsaure Gas wird am entgegengesetzten Ende des Systems zugeleitet, tritt also durch D nach B, von da durch C nach A u. s. f. Es kommt auf diese Weise das salzsaure Gas mit immer weniger gesättigtem Wasser in Berührung, während das Wasser mit immer salzsäurereicheren Dämpfen in Berührung kommt und sich immer mehr und mehr sättigt. In dem Taf. IX, Fig. 7 gezeichneten Apparat hat also das Gas die Richtung K L L′ L″ M N O, das Wasser dagegen fliesst aus der letzten Bombonne durch die Röhren 1, 2, 3, 4 in dem Entwicklungsapparat immer näher stehende Bombonnes.

Fig. 132.



Jeder Cylinder liefert gewöhnlich 200—208 Kilogramm wässrige

Salzsäure von 21—22° B. Nach beendigter Reaction wird die gesättigte Salzsäure durch Hähne, die sich nahe dem Boden der Bombonnes befinden, entleert und die leeren Bombonnes der ersten Reihe mit der noch wenig gesättigten Säure der folgenden Reihen gefüllt, falls nicht das vorhin beschriebene Verfahren in Anwendung gebracht wird.

Die gesättigte Säure wird auf Ballons aus Glas oder Steinzeug gefüllt und letztere werden mittelst eines Stöpsels aus demselben Material, der entweder eingeschliffen oder eingekittet und mit starker Leinwand überbunden ist, verschlossen. Dabei muss Sorge getragen werden, dass in jedem Ballon ein leerer Raum von mindestens der Grösse eines halben Liters frei bleibt, damit nicht bei der starken Ausdehnung, welche das salzsaure Gas in der Wärme erleidet, bei warmer Witterung ein Zersprengen des Ballons eintreten kann. Der Inhalt der Retorten besteht nach vollendeter Einwirkung aus schwefelsaurem Natron (Sulfat), welches zu einer zusammenhängenden festen Masse vereinigt ist, und dessen Gewicht 180—184 Kilogramm beträgt. Es wird herausgenommen und die Retorte von Neuem in der angegebenen Weise beschickt.

Darstellung des Glaubersalzes in Oefen. In den ältesten Oefen, in welchen die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz vorgenommen wurde, geschah die Erhitzung des Gemisches in der Weise, dass man die Feuergase direkt über dasselbe hinwegleitete, also in Flammöfen. Hiebei war die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz allerdings vollständig, jedoch war es einerseits schwer, die Salzsäure, die mit den Feuergasen in verdünntem Zustand entwich, vollständig zu absorbiren, andererseits war es nicht möglich, eine so concentrirte Salzsäure zu erhalten, wie sie z. B. zur Chlordarstellung verlangt wird. Dieser Uebelstände wegen ging man von dieser Art von Oefen ab und nahm die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz in zwei Phasen vor: 1) die Darstellung des sauren schwefelsauren Natrons in geschlossenen, von aussen erhitzten Apparaten, wobei die Salzsäure von den Feuergasen getrennt entweicht und auf die gewöhnliche Weise verdichtet wird; 2) die Darstellung des neutralen schwefelsauren Natrons durch Erhitzen des zuerst gebildeten sauren schwefelsauren Natrons mit der restirenden Hälfte der Kochsalzmenge in Flammöfen, wobei die Salzsäure mit den Feuergasen entweicht und in einem eigenen System von Bombonnes auf eine verdünnte Säure verdichtet wird.

Ein Ofen, in welchem nach den angegebenen Prinzipien gearbeitet wird ist Taf. X, Fig. 1 und 2 abgebildet: A ist der Feuerraum, B der Flammofen oder Calcinirraum, d d d'' d'' Feuerkanäle. Die letzteren circuliren in mehreren Zügen unter der Bleipfanne E, die auf einer

Gusseisenplatte oder einer Lage feuerfester Steine ruht. Nachdem die Feuergase, gemischt mit der im Flammofen entwickelten Salzsäure mehrmals unter der Pfanne circulirt sind, entweichen sie auf beiden Seiten durch die Kanäle d^6 d^6 (Fig. 2) nach je einer Reihe von Ballons i'' i'' zur Condensation der Salzsäure. Aus dem Raum, in dem sich die Pfanne E befindet, führen zwei Röhrenleitungen g g aus Steinzeug ebenfalls nach zwei Reihen von Ballons h h'. Für einen Ofen von 4 Meter Länge und 1½ Meter Breite rechnet man zur Condensation der Salzsäure 72 bis 78 Ballons in den zwei ersten Reihen i'' i'' und 40—50 Ballons in den zwei letzten Reihen h h', jeder Ballon von etwa 200 Liter Inhalt. K ist eine Arbeitsöffnung zum Eingeben des Kochsalz; e ein Schieber, durch dessen Aufziehen der Calcinirraum B mit dem Pfannenraum in Communication gesetzt werden kann.

Die Beschickung der Bleipfanne E mit Schwefelsäure und Kochsalz geschieht in folgender Weise. Zuerst wird das Kochsalz durch K eingegeben und auf der Pfanne ausgebreitet, dann die Schwefelsäure, gewöhnlich Kammersäure von 52—54° B., mittelst eines Trichters mit rechtwinklig gebogenem Trichterrohr ebenfalls durch K eingegossen und die Thüre bei K verschlossen und mit Lehm lutirt. Alsdann beginnt die Einwirkung und wird gesteigert durch die Erwärmung der Pfanne. Die dabei sich entwickelnden salzsauren Dämpfe werden durch die Röhrenleitungen g g in die beiden Flaschen-Reihen h h' der Verdichtungsapparate geleitet.

Sobald das zu Anfang dünnflüssige Gemisch des Kochsalz und der Schwefelsäure eine steife Consistenz angenommen hat, ist die Bildung des sauren schwefelsauren Natrons beendigt und es wird dann mittelst eines löffelartig geformten Spatels nach Oeffnen des Schiebers e durch e' in den Calcinirraum B geschafft. Der Schieber wird wieder geschlossen und die Pfanne B von Neuem mit Kochsalz und Schwefelsäure beschickt, während in dem Calcinirraum bei der stärkeren Erhitzung das saure schwefelsaure Natron mit dem noch nicht zersetzten Kochsalz neutrales schwefelsaures Natron bildet und die dabei entwickelte Salzsäure sich den Feuergasen beimischt, mit diesen zuerst unter der Pfanne E circulirt, dann durch die Leitungscanäle d^6 d^6 in die Condensationsapparate i'' i'' tritt. Während die Masse im Calcinirraum sich befindet, wird sie mittelst Spateln, damit eine gleichmässigere Erhitzung stattfindet, öfter umgearbeitet. Sie zerfällt dadurch zugleich in ein grobkörniges Pulver.

Die Verdichtung der Salzsäure, die aus dem Calcinirraum entweicht, ist aus dem Grunde sehr schwierig, weil derselben die Reste der Feuergase beigemischt sind, welche, da sie selbst nicht absorbirbar sind, eine

grosse Menge Salzsäure mit sich fortreissen. Es muss desshalb dieser Theil des Condensationsapparates aus einer grösseren Zahl von Ballons bestehen. Ausserdem aber müssen die aus dem letzten Ballon entweichenden Gase noch durch einen hohen Schornstein in die Luft geleitet werden, weil sie sonst in Folge ihres Gehaltes an Salzsäure die Umgebung zu sehr belästigen.

Selbstverständlich empfiehlt es sich auch bei diesem Condensationssystem, die Ballons in der Art und Weise, wie dies S. 438 (Fig. 132) beschrieben ist, in ihrem unteren Theil mit Kautschukröhren in Verbindung zu setzen, so dass man das Wasser blos in den letzten Ballon einer ganzen Reihe einzugiessen nöthig hat.

Sobald die Zersetzung der Masse im Calcinirraum vollendet ist, wird der eiserne Deckel, der während der ganzen Operation auf der Oeffnung über dem Gewölbe C gelegen hat, abgenommen, das Sulfat mittelst einer Krücke durch die Oeffnung in das Gewölbe geschafft und der Ofen von Neuem beschickt.

Abänderungen in der Einrichtung der Oefen. Die Verbesserungsvorschläge, welche bezüglich der Construction der Sulfatöfen gemacht wurden, bezwecken hauptsächlich die Beseitigung der Flammöfen bei Erhitzung des Gemisches von saurem schwefelsaurem Natron und Kochsalz, sowie es aus der ersten Phase, der Zersetzung in der Bleipfanne resultirt. Denn abgesehen davon, dass durch die Feuerluft, welcher die Salzsäure nach dem oben beschriebenen Verfahren beigemischt ist, eine vollkommene Verdichtung unmöglich ist und beträchtliche Mengen von Salzsäure verloren gehen, ist es auch schwer, die grossen Massen der dabei entweichenden Salzsäure für die Umgebung unschädlich zu machen.

In dem Fig. 133, 134 und 135 abgebildeten Ofen wird das Sulfat in einer Muffel calcinirt. Fig. 133 und 134 zeigen Durchschnitte, Fig. 135 einen Grundriss des Ofens in der Höhe der Roste. A A zwei Feuerungen mit Rosten von 60 Centimeter Länge, 45 Centimeter Breite. Die Flamme umspült die Muffel und nimmt dann ihren Weg in der Richtung von A′ nach A″ unter die Bleipfanne M, von da endlich durch den Feuerkanal A‴ unter Bleipfannen, in welchen die Kammersäure auf 60° B. concentrirt wird. Die Muffel C ist aus einzelnen Platten von feuerfestem Thon, die luftdicht ineinandergefügt sind, zusammengesetzt. Ihre Sohle ist 4 Meter lang und etwa 2½ Meter breit. Das Gewölbe über der Muffel ist aus feuerfesten Steinen gebildet. Zwei weite Röhren D, D dienen zur Ableitung der in der Muffel und im Pfannenraum entwickelten Salzsäure nach den Condensationsapparaten. A″ Schieber, durch dessen Aufzug Muffel C und Pfanne M in Communication gesetzt

werden können. Die Pfanne M ist rund mit einem Durchmesser von 3 Meter und steht in einem aus Backsteinen gewölbten Raum. Die Oeff-

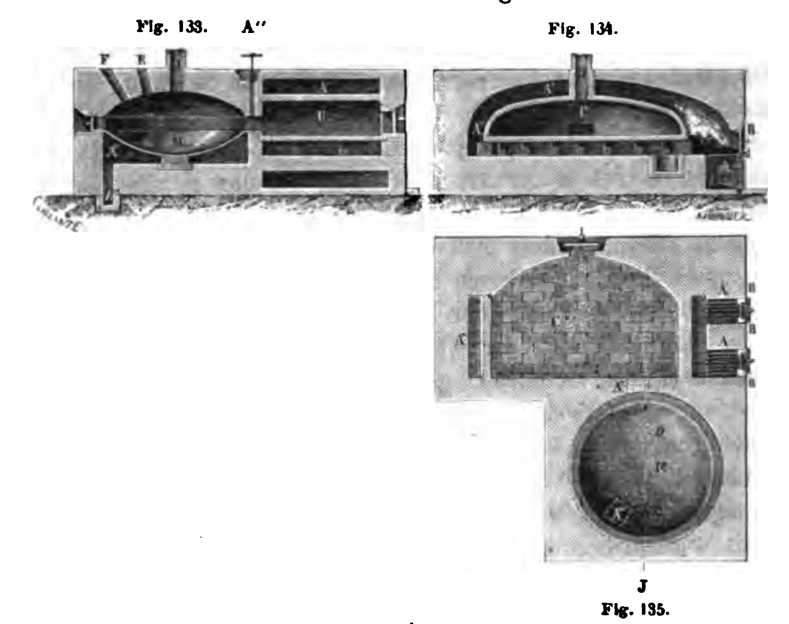


Fig. 133. A''

Fig. 134.

J

Fig. 135.

nung E steht mit dem Trichter des Salzbehälters in Verbindung und dient zum Einbringen des Kochsalzes; durch F, eine ebensolche Oeffnung, wird die Schwefelsäure eingebracht. J ist eine Arbeitsöffnuug, durch welche mittelst Krücken die Masse in M umgerührt und nach etwa einer Stunde in die Muffel geschafft wird. I ist eine Arbeitsöffnung, die zur Muffel C führt. Im Uebrigen wird die ganze Operation in derselben Weise geleitet, wie bei dem oben beschriebenen Ofen. Zu jeder Charge werden 600 Kilogramm Kochsalz und 648 Kilogramm Schwefelsäure von 60° B. genommen. Rechnet man auf 24 Stunden 12 Chargen, so können in einem Ofen innerhalb dieser Zeit 7200 Kilogramm, in einer Fabrik mit sechs Sulfatöfen, von welchen fünf in Betrieb sind, 36000 Kilogramm Kochsalz in 24 Stunden verarbeitet werden.

In England werden statt der Bleipfannen fast nur Pfannen aus Gusseisen, die bis zu 1000 Ctnr. wiegen, angewendet. Auch ist der Raum über denselben häufig nicht durch Backsteingemäuer abgewölbt, sondern es sind die Pfannen durch nach aussen ausgebauchte Deckel aus Gusseisen abgeschlossen. Betreffs der Erhitzung findet sich in England auch noch die Abweichung, dass die vom Calcinirraum abziehenden Feuergase nicht noch zur Erhitzung der Pfannen benützt werden.

Letztere haben vielmehr meistens eine eigene Feuerung und werden die Feuergase, welche zum Calciniren des Sulfats gedient haben, höchstens noch nebenbei benützt.

Abänderungen in den Condensationsvorrichtungen. Der verschiedenen Formen der Condensationsflaschen wurde schon weiter oben Erwähnung gethan. Da es sich an manchen Orten um Verdichtung der letzten Spuren von Salzsäure handelt, so wurden statt der Anwendung des Wassers verschiedene Mittel vorgeschlagen, welche diesen Zweck vollkommen erreichen. KUHLMANN bringt in die letzten Ballons statt Wasser Kohksstücke, über welche Kalkmilch herunterrieselt. Dabei wird bei der grossen Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit die Salzsäure vollkommen absorbirt. Um Chlorbaryum als Nebenprodukt zu gewinnen, ersetzte er später die Kalkmilch durch Wasser, in welchem feinvertheilter Witherit suspendirt war.

Condensationsthürme, Kohksthürme. In sehr grossen Etablissements wendet man statt der Bombonnes Thürme an von ähnlicher Einrichtung, wie die früher (S. 250) beschriebenen GAY-LUSAC'schen Kohksthürme. Derartige Condensatoren findet man besonders häufig in England. Diese Thürme, deren gewöhnlich zwei nebeneinander stehen, die oben durch einen Kanal communiciren, sind aus mit Theer getränkten Sandsteinplatten aufgebaut und von unten bis oben mit Kohksstücken, Steinzeugscherben oder mit Kieselsteinen angefüllt, über welche fortwährend kaltes Wasser herunterrieselt. Die Dämpfe treten im unteren Theil des einen Thurmes zu, gelangen zuerst unter ein durchbrochenes Gewölbe, auf welchem die Kohksstücke ruhen, dringen durch die Löcher desselben in die nasse Kohksschicht und steigen in derselben in die Höhe, gehen dann durch den Verbindungskanal in den oberen Theil des zweiten Thurmes, durchströmen diesen von oben nach unten, dringen durch die Löcher eines ebenso durchbrochenen Gewölbes wie im ersten Thurm und entweichen durch einen Kanal in den Schornstein. Die Säure, welche natürlich im ersten Thurm concentrirter ist, als im zweiten, fliesst durch Röhren, die an der tiefsten Stelle des Thurmes angebracht sind, ab.

Statt zweier Thürme findet man neuerdings auch einen einzigen Thurm, der aber durch eine verticale Scheidewand in zwei Räume getrennt ist, die oben communiciren. Die Dämpfe treten auch hier im unteren Theil der einen Hälfte ein, steigen in dieser in die Höhe, gehen in der zweiten herab und entweichen unten in den Schornstein. Füllung, Berieselung etc. dieses Thurmes ist dieselbe wie bei den verkoppelten Thürmen.

Condensation in Sandsteintrögen. Diese Art der Verdich-

tung der Salzsäure ist im Prinzip dieselbe, wie die mittelst Bombonnes. Die sauren Dämpfe streichen über Wasser, welches sich in grossen Sandsteintrögen befindet und geben dabei die Salzsäure an das Wasser ab. Die einzelnen Tröge stehen treppenartig nebeneinander, so dass man das Wasser aus dem höchsten, dem Sulfatofen entferntesten Trog in den nächst tieferen, von da in die folgenden immer etwas tiefer und dem Sulfatofen näher stehenden Tröge ablaufen lassen kann. Es kommt hiebei das Wasser mit immer salzsäurereicheren Dämpfen zusammen und concentrirt sich dadurch mehr und mehr, während die Dämpfe, in dem Maasse als sie säureärmer werden, mit immer frischerem Wasser zusammenkommen.

4. Darstellung des Glaubersalzes aus anderen Rohmaterialien.

Die Gewinnung des Glaubersalzes aus den Mutterlaugen, die bei der Gewinnung des Kochsalzes aus Soolen und aus Meerwasser resultiren, beruht im Wesentlichen darauf, dass die in diesen Laugen enthaltene schwefelsaure Magnesia sich bei niedriger Temperatur mit dem darin noch enthaltenen Kochsalz umsetzt und schwefelsaures Natron und Chlormagnesium bildet, welch' ersteres sich in Form von Krystallen abscheidet, während das Chlormagnesium in Lösung bleibt (siehe S. 428 und S. 429).

Auch bei Verarbeitung der Mutterlaugen des Varec's und Kelp's wird Glaubersalz als Nebenprodukt gewonnen (siehe S. 334 und S. 335).

Der Pfannenstein, welcher sich beim Versoggen der concentrirten Soolen in den Siedepfannen ansetzt, wird ebenfalls häufig auf schwefelsaures Natron verarbeitet. Derselbe wird herausgeschlagen und mit Wasser ausgelaugt, wobei der Gyps ungelöst zurückbleibt, während das schwefelsaure Natron in die Lösung geht. Die Lauge wird so lange über frische Pfannensteine gegossen, bis sie 25—26° B. zeigt. Dieselbe wird dann abgezogen oder filtrirt und in der Winterkälte zur Krystallisation gebracht, wobei sich das Glaubersalz schon rein abscheidet.

Auch aus den Rückständen der Stassfurter Kalisalz-Fabriken wird Glaubersalz fabricirt. Eine grossartige Anlage dieser Art befindet sich in der Fabrik von Ziervogel und Tuchen. Dort werden die Rückstände, welche beim Auslaugen des rohen Carnallits ungelöst zurückbleiben und die im Wesentlichen aus Kochsalz und unlöslichem Kieserit (schwefelsaurer Magnesia) bestehen, zur Verwitterung längere Zeit an der Luft liegen gelassen. Nachdem dadurch der Kieserit in lösliche schwefelsaure Magnesia übergeführt ist, wird die ganze Masse

in grossen Reservoirs ausgelaugt und die erhaltene Lauge in sehr flachen Bassins aus Holz der Winterkälte ausgesetzt. Dabei krystallisirt das Glaubersalz aus und wird, nachdem die Mutterlauge abgelassen ist, zusammengeschaufelt und getrocknet. Die Ueberführung des wasserhaltigen in wasserfreies Glaubersalz geschieht in genannter Fabrik einfach auf die Weise, dass man das wasserhaltige Salz durch ein Bad heissen Wassers hindurchrührt, wobei dasselbe sein Krystallwasser abgiebt und nur noch oberflächlich getrocknet zu werden braucht.

Darstellung aus Kochsalz und schwefelsaurem Ammoniak. Man bringt in eine Kochsalzlösung von 21° B. die dem Kochsalz äquivalente Menge schwefelsauren Ammoniaks und erhitzt die Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden. Die beiden Salze setzen sich dabei in schwefelsaures Natron und Chlorammonium (Salmiak) um, welch' ersteres sich in fester Form ausscheidet und herausgeschöpft wird. Beim Verdampfen der Lauge scheidet sich noch mehr Glaubersalz aus. Schliesslich wird dieselbe in grössere Behälter abgezogen und giebt beim Erkalten eine Krystallisation von Salmiak, der nach dem Trocknen entweder direkt in Handel gebracht, oder zuerst in sublimirten Salmiak verwandelt wird.

Darstellung aus Eisenvitriol und Kochsalz. Dieses Verfahren beruht auf der Umsetzung, welche beim Glühen von Kochsalz und schwefelsaurem Eisenoxydul bei Gegenwart der Luft eintritt. Es entsteht schwefelsaures Natron, Eisenoxyd und freies Chlor, welches als Nebenprodukt gewonnen werden kann. Es können dazu die Mutterlaugen von der Darstellung des Eisenvitriols oder Eisenvitriol-haltige Grubenwasser verwendet werden, in welchen das Kochsalz aufgelöst und welche dann zur Trockne eingedampft werden. Durch Glühen des Rückstandes in einem Luftstrom verläuft der oben angeführte Prozess und das gebildete Glaubersalz kann nach Erkalten der Masse ausgelaugt werden.

Nach einem anderen Verfahren kühlt man eine Lauge, welche Kochsalz und Eisenvitriol enthält, in der Winterkälte so stark ab, dass sich Glaubersalz ausscheidet.

Nach TILGHMANN leitet man über ein geschmolzenes Gemisch von Gyps und Kochsalz überhitzten Wasserdampf, wobei unter Entweichen von Salzsäure Glaubersalz gebildet wird. Nach ANTHON führt man die Schwefelsäure des Gypses in der Weise an Natron über, dass man ein Gemisch gleicher Theile Kochsalz, Gyps und gebrannter Magnesia mit dem doppelten Gewicht Wassers anrührt und Kohlensäure hindurchleitet. Es bildet sich kohlensaure Magnesia; aus dieser mit dem Gyps kohlensaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia, aus dieser letzteren

endlich beim Eindampfen mit dem Kochsalz Chlormagnesium und schwefelsaures Natron, welches auskrystallisirt. Auch aus schwefelsaurer Magnesia, Kupfer- oder Zinkvitriol mit Kochsalz, durch Rösten eines Gemisches von Schwefelkies und Kochsalz und nachheriges Auslaugen etc. wurde vorgeschlagen, Glaubersalz zu fabriciren. Keine dieser Methoden der Glaubersalzgewinnung hat jedoch in grösserer Ausdehnung Anwendung gefunden.

5. Reinigung des Glaubersalzes.

Diese besteht einfach darin, dass man das rohe Sulfat in siedendem Wasser löst, die Lauge sich klären lässt, sie dann von dem Bodensatz abzieht und zur Krystallisation in Holzkufen, die mit Blei ausgeschlagen sind, zur Krystallisation ruhig stehen lässt. Sobald die Temperatur einige Grade unter 33° sinkt, fängt das Glaubersalz an auszukrystallisiren und schiesst bei weiterer Abkühlung in grossen, wohlausgebildeten, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen an.

Soll das Glaubersalz das Aussehen des Bittersalzes erhalten, so rührt man die Lauge während des Erkaltens mit einem Holzspatel um. Bei dieser gestörten Krystallisation können sich keine grossen, vielmehr nur kleine Krystalle bilden, welche das Aussehen von Bittersalz haben.

Soll ein Bittersalz geprüft werden, ob es aus schwefelsaurer Magnesia oder schwefelsaurem Natron besteht, so löst man eine Probe desselben in Wasser und setzt eine Lösung von kohlensaurem Natron zu. Es entsteht in ersterem Falle (bei schwefelsaurer Magnesia) ein weisser Niederschlag, während schwefelsaures Natron gar keinen Niederschlag oder doch nur eine schwache Trübung, welche von Verunreinigungen herrührt, giebt.

6. Anwendung des Glaubersalzes *.

Die Hauptmenge des Glaubersalzes wird zur Fabrikation der Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren verwendet. Ausserdem werden sehr grosse Mengen von den Glasfabriken zur Fabrikation von Fenster-, Spiegel- und Bouteillenglas verbraucht. Bedeutend ist ferner der Verbrauch an Glaubersalz zur Ultramarinfabrikation.

Man bedient sich des Glaubersalzes ferner zur Abscheidung des Kalks in Form von Gyps aus verschiedenen Mutterlaugen, z. B. der Mutterlaugen vom Salpeter, in welchen er in Form von Chlorcalcium enthalten ist; zur Darstellung des essigsauren Natrons durch Zer-

* Die Anwendung der Salzsäure siehe weiter unten S. 328.

setzung des essigsauren Kalks, den man durch Absättigen des rohen Holzessigs erhält. Durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Kohle erhält man einfach Schwefelnatrium, welches ausgelaugt und zu geruchlosen Schwefelbädern verwendet werden kann. Endlich wird das Glaubersalz neuerdings auch in den Färbereien verwendet, sowie zur Herstellung von Kältemischungen. Bedeutende Abkühlung erzielt man z. B. beim Vermischen von 4 Thln. krystallisirtem Glaubersalz mit 3 Thln. Schwefelsäure von 41° B. oder von 8 Thln. gepulvertem Glaubersalz mit 5 Thln. rauchender Salzsäure.

Unterschwefligsaures Natron.

1. Eigenschaften. 2. Darstellung. 3. Anwendung.

1. Eigenschaften.

Das unterschwefligsaure Natron hat die Zusammensetzung:

$$NaO, S^2O^2 + 5HO \text{ oder: } Na^2S^2O^3 + 5H^2O$$

und bildet grosse, wasserklare, säulenförmige Krystalle, die luftbeständig sind und einen kühlenden, hinterher bittern Geschmack besitzen. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt es unter Abgabe seines Krystallwassers, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron. In Wasser löst es sich leicht auf, scheidet aber nach einiger Zeit Schwefel ab. Versetzt man eine wässrige Lösung desselben mit einer Mineralsäure, so wird die unterschweflige Säure ausgeschieden, welche aber, da sie für sich nicht existiren kann, sofort in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Technisch wichtig ist die Eigenschaft seiner wässrigen Lösung, Chlor- und Jodsilber aufzulösen, sowie die Leichtigkeit, mit welcher es durch Jod und Chlor bei Gegenwart von Wasser oxydirt wird. Dabei bildet das Wasser mit dem betreffenden Haloid Wasserstoffsäuren, während der dadurch freigemachte Sauerstoff sich mit der unterschwefligen Säure vereinigt.

2. Darstellung.

LIEBIG's Methode. Man leitet in eine Auflösung von kohlensaurem Natron schwefligsaures Gas bis zur Sättigung, neutralisirt das Produkt mit kohlensaurem Natron und vermischt es mit einer Aetznatronlauge, welche vorher bis zur Sättigung mit Schwefel abgekocht worden war, also als eine Lösung von Fünffach-Schwefelnatrium mit unterschwefligsaurem Natron zu betrachten ist. Man filtrirt ab und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein.

Verfahren von WALCHNER. Ein Gemisch von 3 Thln. calcinirter Soda und 1 Thl. Schwefel wird allmälig und unter Umrühren auf den

Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt. Dabei entsteht Schwefelnatrium, welches aber in der Wärme in Berührung mit Luft aus dieser Sauerstoff aufnimmt und in schwefligsaures Natron übergeht. Die Masse wird, nachdem sie erkaltet, ausgelaugt und die klare Lauge mit Schwefel gekocht, wobei das schwefligsaure Natron unter Aufnahme von Schwefel unterschwefligsaures Natron bildet:

$$NaO, SO^2 + S = NaO, S^2O^2$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} SO \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + S = Na^2S^2O^3.$$

Darstellung aus Sodarückständen. Diese Rückstände, welche sogenanntes Calciumoxysulfuret enthalten, werden in feuchtem Zustand der Luft ausgesetzt, wobei sich das Schwefelcalcium zu unterschwefligsaurem Kalk oxydirt. Letzterer wird ausgelaugt, mit kohlensaurem Natron gekocht. Dadurch wird der Kalk als kohlensaurer Kalk gefällt, während andererseits unterschwefligsaures Natron gebildet wird, welches in Lösung bleibt, durch Filtration oder Decantation von dem Niederschlag getrennt und zur Krystallisation eingedampft wird.

Nach E. Kopp werden die Sodarückstände in folgender Weise auf unterschwefligsaures Natron verarbeitet. Sie werden mit 10—15 p. C. Schwefel vermischt und dann mit dem 12—15fachen Gewicht Wasser in einem eisernen Kessel gekocht. Dabei entsteht aus dem Kalk der Sodarückstände Schwefelcalcium und unterschwefligsaurer Kalk. Die ganze Lauge wird dann in verschlossene Kasten mit Rührapparaten gebracht und unter fortwährendem Umrühren schweflige Säure, welche durch Verbrennen von Schwefel erhalten ist, so lange eingeleitet, bis saure Reaction eingetreten ist. Die Lauge wird dann abgezapft, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Klärung stehen gelassen und decantirt. Den unterschwefligsauren Kalk, welchen die Lauge enthält, kann man dann auf die gewöhnliche Weise mittelst kohlensauren oder schwefelsauren Natrons in unterschwefligsaures Natron umwandeln.

Auf ganz ähnliche Weise erhält man auch unterschwefligsaures Natron aus dem **Gaskalk**, welcher neben Schwefelcalcium schon fertig gebildeten unterschwefligsauren Kalk enthält.

3. Anwendung.

Das unterschwefligsaure Natron wird in bedeutender Menge angewendet als sogenanntes Antichlor, welches den Zweck hat, die letzten Reste von Chlor, die nach dem Bleichen noch in Papier oder Zeugen

geblieben sind und auf diese mit der Zeit einen schädlichen Einfluss ausüben würden, zu entfernen. Bedeutende Mengen unterschwefligsauren Natrons werden ferner in der Photographie verwendet. Es dient hier zur Auflösung desjenigen Chlor- oder Jodsilbers, welches durch den Einfluss des Lichtes nicht zu Silber reducirt wurde. Man verwendet es auch zur Bereitung von Versilberungs- und Vergoldungsflüssigkeiten; zum Auslaugen des Silbers in Form von Chlorsilber aus Erzen, zur Bereitung des Aldehydgrüns, als Beize in der Kattundruckerei.

Kohlensaures Natron, Soda.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen. 3. Zusammensetzung und Eigenschaften. 4. Natürliche Soda. 5. Soda aus Natronpflanzen. 6. Soda aus Glaubersalz. 7. Auslaugen und Reinigen der rohen Soda. 8. Verarbeitung der Soda-Rückstände. 9. Soda aus Glaubersalz nach anderen Methoden. 10. Soda direct aus Kochsalz. 11. Soda aus anderen Materialien. 12. Anwendung.

1. Geschichtliches *.

Schon in den Büchern des alten Testaments ist von einer mit Essig aufbrausenden Substanz, Neter ** genannt, die Rede, welche zum Reinigen verwendet wurde, die wohl kaum etwas Anderes als Soda gewesen sein konnte. Dieselbe Substanz findet sich in lateinischen Schriftstellern unter der Benennung Nitrum angeführt, worunter nicht, wie seiner Zeit allgemein geglaubt wurde, Salpeter, sondern vielmehr Soda verstanden war. Lange Zeit, bis in das vorige Jahrhundert, wurde kein Unterschied zwischen Soda und Pottasche gemacht, die beiden Stoffe wurden meist für identisch, höchstens für zwei Varietäten ein und derselben Substanz gehalten. Erst nachdem durch STAHL und DUHAMEL nachgewiesen worden war, dass in dem Kochsalz eine Basis vorhanden sei, die sich von dem gewöhnlichen Kali unterscheide, wurde, hauptsächlich durch Untersuchungen MARGGRAFFS, der Nachweis geliefert, dass auch Soda und Pottasche verschieden sind.

Die Soda wurde bis zu Anfang dieses Jahrhunderts ausschliesslich aus der Asche der Strand- und Seepflanzen gewonnen, obgleich schon von Mitte des vorigen Jahrhunderts an Versuche gemacht wurden, die Soda im Grossen aus Kochsalz darzustellen. Erwähnenswerth sind von diesen die Versuche, welche nach KIRWAN 1782 in England gemacht wurden, um mit Hülfe der von SCHEELE entdeckten Reaction: durch Zersetzen von Kochsalz mit Bleiglätte, Filtriren und Stehenlassen an der Luft zur Aufnahme von Kohlensäure, Soda zu gewinnen. Diese, sowie eine Reihe von anderen Versuchen derart führten nicht zu dem erwünschten Ziele; denn nach keiner der Methoden wurde eine so bil-

* KOPP, Geschichte der Chemie. IV. S. 23.

** Von LUTHER mit »Kreide« übersetzt.

lige Soda erhalten, dass sie mit der natürlichen Soda hätte concurriren können.

Erst zur Zeit der Continentalsperre, als die englische Soda nicht mehr eingeführt werden durfte, kam die Fabrikation der Soda aus Kochsalz nach einem Verfahren, welches von LEBLANC, DIZÉ und SHÉE stammt und welches gewöhnlich LEBLANC'sches Verfahren genannt wird, in Aufnahme.

2. Vorkommen.

Das kohlensaure Natron findet sich an verschiedenen Orten fertig gebildet in der Natur. So z. B. als festes kohlensaures Natron in Form von Auswitterungen und in einzelnen Mineralien; in gelöstem Zustand in verschiedenen Mineralwassern (Carlsbad, Aachen, Vichy etc.) und als anderthalbkohlensaures Natron in dem Wasser einiger See'n, der sogenannten Natronsee'n (in Südamerika, Mexico, Aegypten, Centralafrika, der Araxesebene in der Nähe des caspischen Meeres, in Arabien, Ungarn etc.), woraus es an manchen Orten auch gewonnen wird.

3. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das kohlensaure Natron hat die Zusammensetzung:

$$NaO, CO^2 \text{ oder: } \left.\begin{matrix} \text{C̶O̶} \\ Na^2 \end{matrix}\right\} \text{O̶}^2$$

und kommt im Handel vor als krystallisirte Soda, das ist mit 10 Molekülen Wasser krystallisirtes kohlensaures Natron, oder als calcinirte Soda, das ist entweder vollkommen wasserfreies, oder doch sehr wasserarmes kohlensaures Natron. Die krystallisirte Soda bildet grosse farblose Krystalle, welche dem klinorhombischen Krystallsystem angehören. An der Luft fangen die Krystalle in Folge der Abgabe ihres Krystallwassers an undurchsichtig zu werden, sie verwittern und zerfallen zu einem weissen Pulver. Bei 34° schmilzt die krystallisirte Soda in ihrem Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen wird sie, nachdem $^9/_{10}$ des Krystallwassers entwichen sind, zuerst wieder fest, dann entweicht der letzte Rest des Wassers und zuletzt schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

In Bezug auf die Löslichkeit der krystallisirten Soda in Wasser zeigt sich auch hier dieselbe Abweichung von der gewöhnlichen Regel wie beim Glaubersalz: die Löslichkeit nimmt nicht mit steigender Temperatur fortwährend zu. Die grösste Löslichkeit liegt bei 36°, so dass eine bei dieser Temperatur gesättigte Sodalösung bei stärkerem Erhitzen wieder festes Salz abscheidet. Folgende Zusammenstellung gibt an, wieviel wasserfreie Soda von 100 Thln. Wasser bei verschiedenen Temperaturen gelöst werden kann:

bei	0° C.	werden gelöst	6,97	Thle.
„	10° C.	„ „	12,06	„
„	15° C.	„ „	16,20	„
„	20° C.	„ „	21,71	„
„	25° C.	„ „	28,50	„
„	30° C.	„ „	37,24	„
„	38° C.	„ „	51,67	„
„	104° C.	„ „	45,47	„

Wenn man eine heiss bereitete Lösung ruhig erkalten lässt, so zeigt sich nach dem Erkalten der Zustand der Uebersättigung, d. h. die Lösung enthält eine weit grössere Menge des Salzes gelöst, als ihrer niedrigen Temperatur entspricht. Schüttelt man aber diese übersättigte Lösung, so scheidet sich plötzlich der Ueberschuss des gelösten Salzes aus und zwar häufig Krystalle nicht mit 10, sondern mit 7 Molekülen Krystallwasser. Aus dem specifischen Gewicht einer Sodalösung kann man den Gehalt an festem kohlensauern Natron mittelst folgender Tabelle von GERLACH ermitteln. Temperatur 15° C.

Spec. Gew.	Kohlens. Natron in p.C.	Spec. Gew.	Kohlens. Natron in p.C.
1,0105	1	1,0843	8
1,0210	2	1,0950	9
1,0315	3	1,1057	10
1,0420	4	1,1165	11
1,0525	5	1,1274	12
1,0631	6	1,1384	13
1,0737	7	1,1495	14

4. Gewinnung der natürlichen Soda.

Es sind hauptsächlich zwei Sorten natürlicher Soda, Trona und Urao, welche in grösserem Maassstab gewonnen werden.

Die Trona enthält die Verbindung: $2NaO, 3CO^2 + 4HO$ oder $Na^4C^3O^8 + 4H^2O$ und wird im Tronathal in Aegypten gewonnen. Dort verdunstet das Wasser von neun Natronseen, die auf einer Fläche von 15 Kilometer Länge und 1 Kilometer Breite zerstreut liegen, allsommerlich ein und hinterlässt eine Salzkruste, welche losgebrochen und direct als Trona oder ägyptische Soda in den Handel gebracht wird. Ihr Gehalt an wasserfreiem anderthalbfach kohlensaurem Natron beträgt 60—70 p. C. Ausserdem enthält sie noch etwas schwefelsaures Natron, Chlornatrium und erdige Beimengungen.

Die Urao-Soda, ebenfalls anderthalbkohlensaures Natron enthaltend, wird aus dem Wasser eines Natronsee's in Columbien (Südamerika)

gewonnen. Dieses Wasser scheidet durch die starke Verdunstung bei heisser Witterung die feste Soda aus, welche alsdann aufgesammelt wird. Sie ist reiner als die Trona, doch ist die Production eine geringere.

Auch in Ungarn wird natürliche Soda gewonnen. Sie bildet sich nach dem Vertrocknen des Wassers einiger See'n als Efflorescenz auf dem Boden derselben. Die Production beträgt jetzt nur noch etwa 3000 Ctr., war aber vor wenigen Jahren noch mehr als um das Doppelte höher. Sie ist ärmer an kohlensaurem Natron als Trona und Urao.

5. Soda aus Natronpflanzen.

Die Strand- und Seepflanzen liefern bei ihrer Einäscherung eine Asche, die neben einer Reihe von anderen Verbindungen, auch immer mehr oder weniger kohlensaures Natron enthält. Die Art und Weise des Einsammelns, Trocknens und Einäscherns dieser Pflanzen wurde schon früher (S. 332) beschrieben. Je nach den verschiedenen Pflanzen, aus welchen diese Aschen dargestellt und den Orten, an welchen sie gewonnen werden, haben sie verschiedene Zusammensetzung und verschiedene Benennungen.

Der Kelp wird an den Küsten von Schottland und Irland, sowie auf den Orkneyinseln durch Einäschern der Seetange gewonnen.

Nach einer Analyse von Brown hat der Kelp der Orkneyinseln folgende Zusammensetzung:

1. Unlösliche Salze.

Kohlensaurer Kalk . .	2,591 p.C.	
Phosphorsäure	10,556 „	
Basisches Schwefelcalcium	1,093 „	
Kieselsaurer Kalk . . .	3,824 „	
Kohlensaure Magnesia .	6,554 „	
Sand	1,575 „	
Thonerde	1,142 „	
Kohlenstoff	0,920 „	unverbrannte organ. Substanz.
Wasserstoff	0,144 „	
Stickstoff	0,152 „	
Sauerstoff	0,658 „	
	29,209 p.C.	

2. Lösliche Salze.

Schwefelsaures Kali . .	4,527 p.C.
„ Natron .	3,600 „
Schwefelsaurer Kalk . .	0,279 „
Schwefelsaure Magnesia .	0,924 „

Schwefligsaures Natron	.	0,784 p.C.
Unterschwefligs. „	.	0,220 „
Phosphorsaures „	.	0,540 „
Kohlensaures „	.	5,306 „
Schwefelnatrium	. . .	1,651 „
Chlorkalium	. . . . .	26,491 „
Chlornatrium	. . . .	19,334 „
Chlorcalcium	. . . . .	0,229 „
Jodmagnesium	. . . .	0,316 „
Wasser	. . . .	6,800 „
Brommagnesium	. . .	Spur „
		71,000 p.C.

Durchschnittlich erhält man aus 100 Thln. Kelp 2½—5 Thle. kohlensaures Natron.

Der Varec wird an den Küsten der Normandie und der Bretagne ebenfalls durch Einäschern der Seetange gewonnen. Die Zusammensetzung desselben ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	Villette	Cherbourg	
Schwefelsaures Kali .	20,35	22,19	42,54
Chlorkalium	10,53	16,00	19,64
Seesalz (Chlornatrium)	54,11	45,78	25,38
Kohlensaures Natron .	13,76	9,53	3,71
Unlösliche Stoffe . .	—	1,50	0,73
Jodverbindungen . .	Spuren	Spuren	Spuren
Wasser	1,25	5,00	8,00

Die Barilla oder Soda von Alicante, Malaga und Cartagena kommt hauptsächlich aus Spanien in den Handel und ist die beste Sorte unter den verschiedenen Soda-Arten aus Natronpflanzen. Sie enthält 14 bis 30 p. C. kohlensaures Natron, ausserdem hauptsächlich noch Chlornatrium, Chlorkalium und schwefelsaures Kali.

Die Blanquette mit 8—10 p. C. kohlensaurem Natron kommt von der Küste zwischen Aigues-Mortes und Frontignan, Salicor mit 14—15 p. C. kohlensaurem Natron von Narbonne.

6. Soda aus Glaubersalz.

Theoretisches. Bei dem Leblanc'schen Verfahren der Sodabereitung wird das Kochsalz nach dem weiter oben (S. 435) beschriebenen Verfahren durch Behandlung mit Schwefelsäure in Sulfat (schwefelsaures Natron) übergeführt, letzteres mit Kohle und kohlensaurem Kalk gemischt und geglüht, wobei das schwefelsaure Natron in kohlensaures Natron übergeht.

Den dabei stattfindenden Vorgang zerlegte man früher in die folgenden drei Phasen:

1. Reduction des schwefelsauren Natrons durch die glühende Kohle zu Schwefelnatrium nach der Gleichung:

$$NaO,SO^3 + 4C = NaS + 4CO$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + 4C = Na^2S + 4CO.$$

2. Umsetzung des gebildeten Schwefelnatriums mit kohlensaurem Kalk in der Glühhitze in kohlensaures Natron und Schwefelcalcium:

$$NaS + CaO, CO^2 = NaO, CO^2 + CaS$$

oder:

$$Na^2S + \left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\} O^2 \quad \left.\begin{matrix}CO\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + CaS.$$

3. Verbindung des Schwefelcalciums mit Kalk zu unlöslichem Calciumoxysulfuret:

$$2CaS + CaO = 2CaS, CaO$$

oder:

$$2CaS + CaO = Ca^3S^2O.$$

Nach Unger verläuft der ganze Prozess der Sodabildung viel complicirter. Er nimmt folgende Phasen an:

1. Umsetzung des dritten Theils des schwefelsauren Natrons mit kohlensaurem Kalk ohne Vermittelung der Kohle in kohlensaures Natron und schwefelsauren Kalk:

$$NaO, SO^3 + CaO, CO^2 = NaO, CO^2 + CaO, SO^3$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}CO\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Ca\end{matrix}\right\} O^2$$

2. Reduction der übrigen $^2/_3$ schwefelsauren Natrons durch die glühende Kohle zu Schwefelnatrium:

$$NaO, SO^3 + 2C = NaS + 2CO^2$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + 2C = Na^2S + 2CO^2.$$

Hiebei wirken nach Unger jedoch neben Kohle auch der durch Zersetzung der Wasserdämpfe mittelst glühender Kohle entstehende Wasserstoff, sowie das aus Kohlensäure reducirte Kohlenoxydgas reducirend ein.

3. Umsetzung dieses Schwefelnatriums mit kohlensaurem Kalk in der Glühhitze in kohlensaures Natron und Schwefelcalcium:

$$NaS + CaO, CO^2 = NaO, CO^2 + CaS$$

oder:

$$Na^2S + \left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}CO\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + CaS$$

4. Bildung des Calciumoxysulfurets durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf dieses Schwefelcalcium, sowie auf dasjenige, welches durch Reduction des bei 1 entstandenen schwefelsauren Kalks durch Kohle gebildet wurde:

$$4CaS + HO = 3CaS, CaO + HS$$

oder:

$$4CaS + H^2O = Ca^4S^3O + H^2S$$

wobei bemerkt werden muss, dass Unger eine andere Zusammensetzung des Calciumoxysulfurets annimmt (3CaS, CaO), als man früher (2CaS, CaO) angenommen hatte.

5. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird durch Aetznatron oder kohlensaures Natron zu Schwefelnatrium gebunden, welch' letzteres mit kohlensaurem Kalk wieder kohlensaures Natron und Schwefelcalcium giebt u. s. f.

Nach Kynaston ist in der Soda kein Calciumoxysulfurat enthalten, vielmehr nur kohlensaures Natron, Schwefelcalcium und Kalk, welche beim Auflösen der Schmelze in folgender Weise aufeinander einwirken:

1. Durch Einwirkung des gebrannten Kalks auf das kohlensaure Natron entsteht kohlensaurer Kalk und Aetznatron.
2. Das Aetznatron bildet durch Einwirkung auf Schwefelcalcium Schwefelnatrium und Kalkhydrat.

Auch Kolb läugnet in seinen Untersuchungen über den Prozess der Sodabildung die Entstehung von Calciumoxysulfurat. Nach ihm verlaufen folgende Prozesse fast gleichzeitig nebeneinander:

1. Reduction des Sulfats durch die glühende Kohle zu Schwefelnatrium:

$$NaO, SO^3 + 2C = NaS + 2CO^2$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + 2C = Na^2S + 2CO^2.$$

2. Bildung von Kalk durch Einwirkung von Kohle auf den kohlensauren Kalk:

$$CaOCO^2 + C = CaO + 2CO$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\} O^2 + C = CaO + 2CO.$$

3. Schwefelnatrium mit Kalk und Kohlensäure im Ueberschuss giebt kohlensaures Natron und Schwefelcalcium:

$$NaS + CaO + CO^2 = NaO, CO^2 + CaS$$

oder:

$$Na^2S + CaO + CO^2 = \left.\begin{matrix} CO \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + CaS.$$

Nach KOLB ist das Schwefelcalcium, das sich hiebei bildet, an und für sich schon so unlöslich in Wasser, dass die Annahme des Calciumoxysulfurets aus diesem Grunde nicht nöthig ist.

Unterschwefligsaures Natron bildet sich immer, wenn die Schmelze längere Zeit an der Luft liegt und verwittert, wobei die Schwefelmetalle sich zu unterschwefligsauren Salzen oxydiren.

Die Mengen der anzuwendenden Materialien wurden schon von LEBLANC in folgender Weise vorgeschrieben:

Schwefelsaures Natron	1000	Thle.
Kohlensaurer Kalk .	1000	„
Kohle	550	„

Im Allgemeinen wird von dieser ersten Vorschrift auch neuerdings nur wenig abgewichen, wie aus der folgenden Zusammenstellung von SCHEURER-KESTNER des Gemisches von 10 verschiedenen Fabriken hervorgeht:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Sulfat . . .	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kohlens. Kalk	107,7	110	103	97,5	115	121	115	93,6	100	90,2
Kohle . . .	73	50	61,7	55,6	35	46,6	68	40,4	40,3	42,1

Das schwefelsaure Natron (Sulfat) wird in wasserfreiem Zustand angewandt und muss frei von Kochsalz sein, weil letzteres mit in die Soda kommt und dieselbe verunreinigt. Ausserdem soll das Sulfat frei sein von freier Schwefelsäure und soll kein durch zu starkes Erhitzen des Sulfats entstandenes freies Eisenoxyd enthalten, weil sonst das Schmelzen der Masse bedeutend erschwert wird.

Als kohlensauren Kalk nimmt man in erster Linie Kreide, sollte diese nicht vorhanden sein, so wird Kalktuff, Muschelkalk oder gewöhnlicher Kalkstein angewendet. Unter allen Umständen wird dieses Material fein gestampft und gewalzt. Selbstverständlich nimmt man den kohlensauren Kalk immer in so reiner Form als möglich. Als Kohle verwendet man am Besten stark backende Steinkohlen, deren Aschen namentlich möglichst wenig Kieselsäure enthalten müssen. Denn da sich aus letzterer mit dem Natron theils lösliches kieselsaures Natron, welches unzersetzt in die Soda geht, theils unlösliche natronhaltige Silicate bilden, ist durch dieselbe ein Verlust an kohlensaurem Natron bedingt. Die Kohle wird gewöhnlich in gröblich zerkleinerter Form angewendet.

Die Sodaöfen sind immer Flammöfen, deren Sohlen früher rechtwinklig waren, neuerdings aber meistens elliptisch sind. Ferner hatte man in früheren Zeiten kleine Oefen, wendete aber nach und nach Oefen mit immer grösseren Dimensionen an, bis man in neuester Zeit, namentlich in England, wieder zu den kleineren Oefen zurückging, weil bei den sehr grossen Oefen eine zu ungleichmässige Erhitzung der Mischung stattfand.

PAYEN giebt für Beschickung und Ausbeute für Oefen von verschiedenen Dimensionen folgende Zusammenstellung:

	Länge der Sohle in Meter.	Breite der Sohle in Meter.	Oberfläche der Sohle in □Meter.	Charge für 1 □Meter in Kilogr.	Charge für die ganze Sohlenfläche.	Anzahl der Operationen in 24 Stunden.	Product eines Tages in Kilgr.	Alkalimetrischer Titer.
Rechtwinkliger Ofen von LEBLANC und DIZÉ.	2,00	1,40	2,80	40	112	6	672	26—30
Elliptischer Ofen von PAYEN	3,00	2,00	5,00	125	725	6	4340	32—35
Elliptischer Ofen von DARCET	3,25	2,66	7,00	65	455	12	5244	33—36
Elliptischer Ofen von CLÉMENT	6,00	2,00	11,00	136	1496	6	8976	35-40
	9,00	3,00	24,00	136	3264	6	19584	

Sodaöfen. Taf. X, Fig. 3 und 4 ist ein Sodaofen der gewöhnlichsten Einrichtung abgebildet: a ist ein Aschenfall, b der Feuerraum mit horizontalem Rost, c eine Feuerbrücke, durch welche der Feuerraum von der Sohle dd getrennt ist. Diese Sohle, sowie das über derselben befindliche Gewölbe sind aus feuerfesten Steinen aufgebaut; die beiden Füchse ee führen die Feuerluft entweder in den Schornstein f, oder indem sie statt nach aufwärts nach abwärts gehen, in einen horizontalen Feuerkanal unter die Ofensohle, von da unter die Abdampfpfannen und von hier erst in den allgemeinen Schornstein. Die vier seitlichen Thüren gggg und die Thüre h gegenüber dem Feuerraum dienen als Arbeitsöffnungen, durch welche der Arbeiter die auf der Sohle befindliche Soda umrührt oder herauszieht. Um diese Operation zu erleichtern, ist vor jeder Thüre eine eiserne Walze ii auf festem Gestell angebracht, auf welche das Rühreisen aufgelegt wird. In dem Gewölbe befinden sich vier Oeffnungen jjjj, welche zur Beschickung des Ofens dienen. Diese Oeffnungen, welche die Festigkeit des Gewölbes beeinträchtigen, sind

sehr häufig weggelassen und es geschieht alsdann die Beschickung durch die seitlichen Thüren mittelst Schippen. Die erstere Einrichtung hat jedoch den Vorzug, dass die Mischung beim Liegen über dem Ofengewölbe vorgewärmt wird.

Der Ofen wird vor dem Einbringen der Beschickung stark angeheizt, dann die Mischung in Brocken auf die Ofensohle gebracht, die Hitze gesteigert, bis die Masse schmilzt und die geschmolzene Masse mittelst des Rührers A häufig umgerührt. Das Ende der Reaction erkennt man an der Verminderung der Kohlenoxydflämmchen, die zu Anfang der Reaction die ganze Oberfläche der Masse überziehen. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird die Soda mittelst der Krücke B aus dem Ofen gezogen und in eiserne Kästen, die auf Wagen stehen, gefüllt. Man darf nicht so lange erhitzen, bis sämmtliche Flämmchen verschwunden sind, weil sonst in Folge einer Oxydation wieder schwefelsaures Natron entsteht. Auch muss man zu hohe Temperatur, namentlich gegen Ende der Operation vermeiden, indem sonst ein beträchtlicher Verlust durch Verflüchtigung von Soda, sowie eine Einwirkung des gebildeten kohlensauren Natrons auf die Steine der Sohle eintritt, wobei durch Zersetzung von Silicaten kieselsaures Natron in die Soda kommt.

Fig. 136, 137 und 138 ist ein Sodaofen von etwas anderer Construction abgebildet. A Ofenthüre, A′ Aschenfall, A″ Rost, B Feuer-

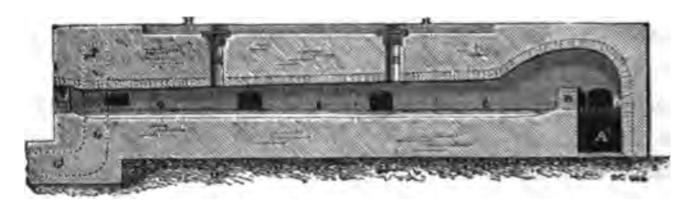


Fig. 136.

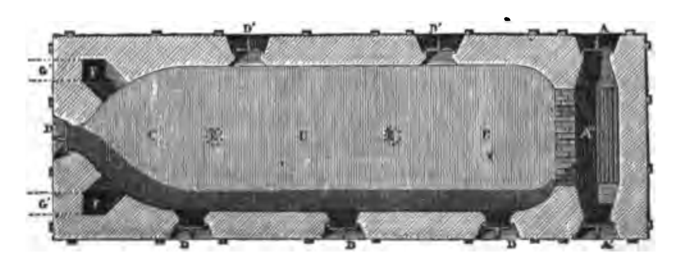


Fig. 137.

brücke, CC Ofensohle, die ungefähr 12 Centimeter tief ist. DDD drei Seitenthüren, D′ D′ zwei Seitenthüren, die aber den ersteren nicht

direkt, sondern vielmehr der Mitte der Wand zwischen je zwei Thüren gegenüberstehen, so dass der Theil der Ofensohle, welcher mittelst der Rühreisen durch die Thüren der einen Seite nicht zu erreichen ist, von den Thüren der anderen Seite aus erreicht werden kann. E E Oeffnungen im Ofengewölbe, in welchen gusseiserne Röhren stecken und die zur Beschickung des Ofens dienen. F G Feuerkanäle, durch welche

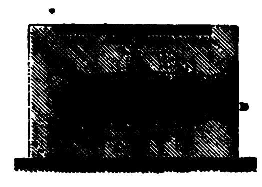


Fig. 138.

die Feuergase in die horizontalen Kanäle G′, von da unter die Pfannen oder die Trockenflächen für das Kochsalz geleitet werden. H eine zweite Sohle des Ofens, die zum Vorwärmen der Mischung dient. Beschickung und Leitung der ganzen Operation geschieht wie in dem zuerst beschriebenen Ofen. Man kann in einem derartigen Ofen innerhalb 24 Stunden in 6 Operationen (jede Operation zu 1525 Kilogramm) 9050 Kilogramm rohe Soda von 38 Alkalimeter-Graden darstellen.

In manchen Sodaöfen sind zwei Herde hintereinander angebracht, die entweder durch eine Bank von einander geschieden sind, oder sich blos dadurch von einander unterscheiden, dass die dem Feuerraum zunächst liegende Sohle niedriger ist, als die entfernter liegende. In diesen Oefen wird die Hälfte der ganzen Charge zuerst auf dem der Feuerung entfernter, resp. dem höher liegenden Herde ausgebreitet und durch die vom ersten Herd abziehende Flamme erhitzt. Nach einer Stunde wird sie auf den der Feuerung näher liegenden Herd gestossen. Hier beginnt alsdann erst die eigentliche Einwirkung, und es ist desshalb auch erst hier nöthig, die Masse umzukrücken. Der Vortheil dieses Ofens liegt auf der Hand: man hat nicht nöthig, die Masse während der Periode des Vorwärmens umzukrücken, und kann den eigentlichen Prozess der Sodabildung bei der höheren Temperatur auf dem der Feuerung näher liegenden Herd durch vollkommeneres Umrühren der Masse rascher beendigen. In einem Ofen von 9 Quadratmeter Bodenfläche, bei welchem die Charge jeder Hälfte des Herdes 253 Kilogramm beträgt, können in 24 Stunden, wenn von Stunde zu Stunde dechargirt und wieder chargirt wird, 6072 Kilogramm roher Soda dargestellt werden.

Es giebt endlich auch noch Sodaöfen mit getheiltem Herd, in welchen die Feuergase, nachdem sie über den zweiten Herd hinweggegangen sind, noch über eine mit Sodalauge gefüllte Pfanne hinwegstreichen, wobei Verdampfung des Wassers, also Concentration der Lauge eintritt.

Sehr bemerkenswerth ist der Sodaofen mit Drehherd von Elliot und Russel, verbessert von Stephenson und Williamson, welcher

Fig. 139 abgebildet ist. Er unterscheidet sich von allen früheren Sodaöfen dadurch, dass die umständliche Handarbeit des Umkrückens durch eine Maschine, welche den rotirenden Herd in Bewegung setzt, ersetzt ist. A ist der rotirende Herd, bestehend aus einem Gusseisencylinder, der innen mit feuerfesten Steinen ausgefüttert ist. Die Drehung wird

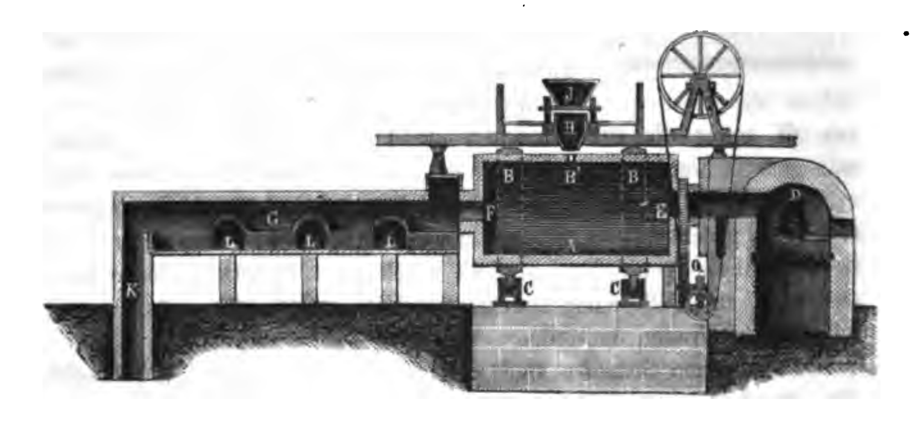


Fig. 139.

bewirkt durch das Triebwerk O, und es wird dabei der Gusseisencylinder von den beiden Rädern CC getragen, über welche zwei um den Cylinder gelegte Schienen BB hinweggleiten. Die Feuergase treten aus dem Feuerraum D durch die Oeffnung E in den Cylinder, aus diesem durch F in das Pfannengewölbe G und von hier durch den Fuchs K in den Schornstein. Die Füllung des Cylinders geschieht durch die Oeffnung B′ aus einem kleinen Eisenbahnwagen J durch den Trichter H. Auch die Entleerung des Cylinders geschieht durch die Oeffnung B′, welche aber dann unten stehen muss. Der Cylinder hat im Lichten eine Länge von 13 Fuss, einen Durchmesser von 7 Fuss und wird zuerst mit 157½ Kilogramm Kreide und 50 Kilogramm Kohlenpulver beschickt, dann unter langsamem Umdrehen (eine Umdrehung in 5 Minuten) 1½ Stunden lang erbitzt. Hierauf werden 137½ Kilogramm Sulfat und noch 37½ Kilogr. Kohle zugegeben, der Cylinder unter zuerst ebenfalls sehr langsamer Drehung stärker und stärker erhitzt, bis man ihn bei eintretendem Schmelzen der Masse eine Umdrehung in 2 Minuten machen lässt. Nach beendeter Einwirkung lässt man die Schmelze durch B′ in untergestellte eiserne Kästen abfliessen.

In diesen cylindrischen Drehherden findet die Zersetzung rascher und vollkommener statt, als in den älteren Sodaöfen, während zu gleicher Zeit der oxydirende Einfluss der Luft, die durch die Arbeitsöffnungen der älteren Oefen eintritt, auf die Schmelze dadurch beseitigt ist, dass

das Innere dieses Ofens vollkommen von der Luft abgeschlossen ist. Endlich liefert derselbe das Dreifache an Schmelze, wie ein gewöhnlicher Ofen und ist aus dem Grunde dauerhafter, weil die feuerfesten Steine, mit welchen der eiserne Cylinder ausgefüttert ist, weit weniger leiden, als die Sohlen der älteren Herde, die fortwährend mit Krücken bearbeitet werden. Nach R. WAGNER sind in neuerer Zeit auf den Jarrow chemical Works, welche früher nur einen Drehherd hatten, drei neue Oefen nach diesem Princip erbaut worden, was allerdings für ihre Brauchbarkeit spricht.

In früheren Zeiten, als man noch keine ausgedehnte Verwendung für die bei der Sulfatbereitung resultirende Salzsäure hatte, waren, wie auch jetzt noch an manchen Orten, Soda- und Sulfatofen miteinander verbunden. Fig. 140 und 141 zeigen die Einrichtung eines solchen Ofens. AB ist ein gewöhnlicher Sodaofen, C der Sulfatofen. Die Feuergase

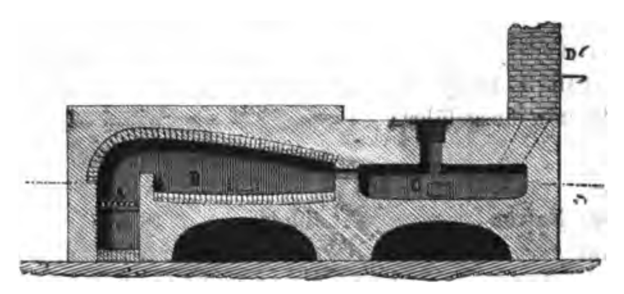


Fig. 140.

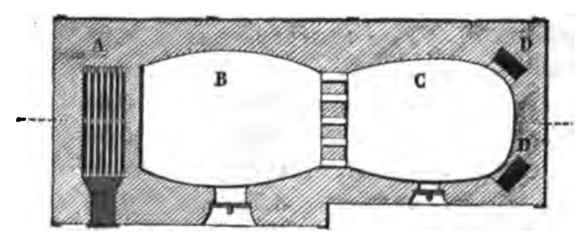


Fig. 141.

treten aus dem Feuerraum A über die Feuerbrücke zuerst in den Ofen B, bringen hier die rohe Soda zum Schmelzen und gelangen dann in den Sulfatofen C, aus welchem sie durch die Füchse DD in den Schornstein D' entweichen. Das Sulfat, welches in dem Ofen C in calcinirter Form erhalten wird, wird herausgezogen, mit Kohle und kohlensaurem Kalk gemischt und in den Sodaofen B gebracht.

Die Sohle des Sodaofens B ist 3 Meter 25 Centimeter lang, 2

Meter 66 Centimeter breit; die Sohle des Sulfatofens C 2 Meter 90 Centimeter lang und 2 Meter 60 Centimeter breit. Der Sulfatofen wird innerhalb 24 Stunden in drei Operationen mit 1600 Kilgr. Kochsalz und 2000 Kilogramm Schwefelsäure von 53° B. beschickt, welche 1900 Kilgr. Sulfat liefern. Letzteres wird in dem Sodaofen in 12 Operationen mit 2000 Kilgr. kohlensaurem Kalk und 1100 Kilgr. Kohle auf rohe Soda verschmolzen, deren Ausbeute 2800 Kilogramm zu 38—40 alkalimetrischen Graden beträgt.

Es giebt combinirte Sulfat- und Sodaöfen mit drei Abtheilungen. Davon wird die der Feuerung am entferntesten liegende zur Zersetzung des Kochsalz mit der Schwefelsäure, die folgende zum Calciniren des Sulfats, die dritte, der Feuerung zunächstliegende, als Sodaofen benützt.

7. Auslaugen und Reinigen der rohen Soda.

Die Zusammensetzung der rohen Soda variirt beträchtlich je nach dem Mischungsverhältniss der angewandten Rohmaterialien, sowie nach der Art und Weise der Leitung des Betriebes. Die folgende Zusammenstellung enthält 3 Analysen, von Stohmann mit Roh-Soda aus der Fabrik von Jarrow ausgeführt:

	im gewöhnlichen Ofen		im Cylinderofen.
Kohlensaures Natron	44,41	38,45	43,27
Natronhydrat	—	3,17	—
Schwefelsaures Natron . . .	1,54	1,54	1,06
Chlornatrium	1,42	1,75	1,48
Kohlensaurer Kalk	3,20	—	7,52
Calciumoxysulfuret *	38,98	36,91	25,48
Schwefelcalcium	—	—	9,38
Kalk	0,33	0,61	—
Magnesia	0,10	0,51	0,19
Thonerde	0,79	—	0,72
Eisenoxyd	1,75	2,40	1,48
Kieselsäure (aufgeschlossene) .	0,89	1,36	1,74
Sand	2,20	1,16	2,66
Kohle	5,32	5,43	5,28
Wasser	6,71	—	—
	100,90	100,00	100,17

* Nimmt man nach der neueren Theorie Schwefelcalcium blos neben Kalk in den Rückständen an, so muss, um ein richtiges Bild der Zusammensetzung der Rohsoda zu erhalten, das Calciumoxysulfuret ($CaO + 3CaS$) in Kalk und Schwefelcalcium umgerechnet werden.

Von den Mengen der einzelnen zufälligen Beimengungen abgesehen, hat die Rohsoda nach R. WAGNER * folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Natron . .	45
Schwefelcalcium . . .	30
Aetzkalk	10
Kohlensaurer Kalk . .	5
Fremde Stoffe	10

Jedenfalls hält sich der Gehalt der rohen Soda an reinem kohlensaurem Natron gewöhnlich unter 45 p. C., schwankt sogar weit beträchtlicher als in den drei obigen Analysen von STOHMANN und geht in manchen Fällen unter 30 p. C. herunter.

Der Zweck der Operation des Auslaugens der rohen Soda ist die Trennung der löslichen Bestandtheile, hauptsächlich des kohlensauren Natrons von den unlöslichen: Calciumoxysulfuret resp. Schwefelcalcium und Kalk, Kohle etc.

Würde man die Schmelze nach dem Herausziehen aus dem Sodaofen direkt an der Luft liegen und erkalten lassen, so würden eine Reihe von Prozessen verlaufen, die einen Verlust an Soda zur Folge haben müssten. So ist unter Anderem constatirt, dass wenn Luft auf die noch heisse Schmelze einwirkt, das Schwefelcalcium sehr rasch zu schwefelsaurem Kalk oxydirt wird. Letzterer aber setzt sich beim darauffolgenden Auslaugen mit einem Theil des kohlensauren Natrons zu kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Natron um. Auch beim Liegen der kalten Schmelze an feuchter Luft findet ein Verlust an kohlensaurem Natron statt dadurch, dass das Schwefelcalcium sich zum Theil zu unterschwefligsaurem Kalk oxydirt, letzterer aber mit dem kohlensauren Natron kohlensauren Kalk und unterschwefligsaures Natron bildet. Günstig ist von den verlaufenden Oxydationsprozessen nur die Oxydation des Schwefelnatriums zu unterschwefligsaurem Natron. Ausserdem aber erfolgt beim Liegen der Schmelze an der Luft, indem der Aetzkalk derselben Wasser aufnimmt und in Kalkhydrat übergeht, ein Zerfallen, welches für die folgende Operation des Auslaugens sehr günstig ist. Da jedoch, wie schon oben erwähnt, das Schwefelcalcium sich an feuchter Luft zu unterschwefligsaurem Kalk oxydirt, der wiederum die Bildung von unterschwefligsaurem Natron, also Verlust an kohlensaurem Natron zur Folge hat, so darf man die Schmelze nur so lange an der Luft liegen lassen, als zum Zerfallen derselben gerade nothwendig ist. Je nach der Beschaffenheit der Schmelze und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft verläuft dieser Prozess innerhalb 3—6 Tagen. Ferner muss

* Chem. Fabrikindustrie, S. 306.

der Zutritt der Luft zu der noch heissen Schmelze, zur Vermeidung der Bildung von schwefelsaurem Kalk, möglichst vermieden werden. Man giebt desshalb die aus dem Ofen gezogene Schmelze direkt in gut verschlossene eiserne Kästen und lässt sie darin soweit abkühlen, dass keine Bildung von schwefelsaurem Kalk mehr stattfinden kann.

Zerkleinerung der rohen Soda. Diese wird oft in der Weise ausgeführt, dass man die Schmelze an feuchter Luft zerfallen lässt, oder dieselbe in einem geschlossenen Raum mit Wasserdampf behandelt, wobei sie ebenfalls zerfällt. Für grosse Beschickungen eignet sich jedoch diese Art der Zerkleinerung nicht. In letzterem Falle wird die Roh-Soda mittelst Handkeulen in etwa faustgrosse Stücke zerschlagen und letztere entweder, wie es z. B. früher gebräuchlich war, zwischen Mühlsteinen zu einem gröblichen Pulver gemahlen, oder neuerdings zwischen cannelirten oder mit eisernen Zapfen besetzten Walzen zu nussgrossen Stücken zerkleinert. Endlich kann auch durch Granulation zerkleinert werden. Man lässt dabei die aus dem Ofen gezogene Schmelze auf schon erkaltete und zerkleinerte Schmelze fallen, während letztere mittelst einer eisernen Hacke fortwährend umgerührt wird.

Auslaugen. Bei dieser Operation müssen die löslichen Bestandtheile der rohen Soda mit möglichst wenig Wasser möglichst vollständig ausgelaugt werden. Anwendung von zu vielem Wasser würde einen grösseren Aufwand an Zeit und Brennmaterial bei der folgenden Operation, dem Abdampfen der Lauge, zur Folge haben. Es wird desshalb die auflösende Flüssigkeit wiederholt auf frische Mengen der auszulaugenden Masse gebracht, wobei die Flüssigkeit sich nach und nach mit den löslichen Bestandtheilen der rohen Soda sättigt, und die frische auszulaugende Substanz zuerst mit fast gesättigter Lösung, darauf mit schwächerer Lösung und zuletzt mit reinem Wasser behandelt. Durch eine zweckmässige Aufstellung der Auslaugegefässe ist dafür gesorgt, dass man mit leichter Mühe die Flüssigkeit von einem Gefäss in das andere bringen kann.

Hat man harte, sich schwer lösende Roh-Soda, so muss das Wasser, welches zum Auslaugen dient, erwärmt werden. Es geschieht dies entweder durch eine vorhergehende Erwärmung oder durch Einleiten von Dampf in die Auslaugeapparate. Dabei soll aber die Temperatur des Wassers 35° C. nicht überschreiten, weil sonst das Schwefelcalcium mit dem kohlensauren Natron Schwefelnatrium und kohlensauren Kalk bildet.

Der Auslaugeapparat ist Taf. X, Fig. 5 abgebildet und besteht gewöhnlich aus 12—14 viereckigen Kästen A, B, C, D, E aus Eisenblech, welche terrassenförmig übereinander aufgestellt sind. Derobe rste

Kasten A ist von Gusseisen und doppelt so gross als jeder der übrigen. Er steht durch eine gebogene Röhre, die etwa 15 Centimeter über seinem Boden angebracht ist, mit dem folgenden in Verbindung, und so communicirt jeder einzelne Kasten vom Boden aus mit dem folgenden, so dass die bei A aufgegossene Flüssigkeit aus E schliesslich in F fliesst.

Die Ueberflussröhren können durch die Fig. 142 und 143 abgebildete Vorrichtung ersetzt werden. Sie besteht in einem oben und unten offenen Kanal, dessen oberes Ende über das Niveau der Flüssigkeit hervorragt, dessen unteres Ende bis auf 20 Centimeter Entfernung auf den Boden des Kastens hinabreicht. Die Flüssigkeit des Kastens A′ gelangt bei A′ in den Kanal, steigt in diesem in die Höhe, fliesst durch den Ausguss bei A″ in den zweiten Kasten B, aus diesem bei B′ durch einen ebensolchen Kanal und den Ausguss B″ in den folgenden Kasten u. s. w.

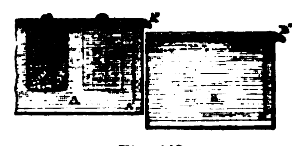


Fig. 142.

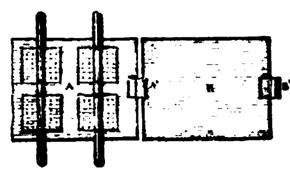


Fig. 143.

Der unterste Kasten E (Taf. X, Fig. 5) communicirt auf gleiche Weise mit sechs weiteren Kästen von Eisenblech F F′ (die Zeichnung zeigt nur zwei derselben), welche alle in gleicher Höhe stehen. Diese Absatzkästen oder Klärkästen stehen untereinander durch ein Ablaufrohr in Verbindung, welches 10 Centimeter unter dem oberen Rand angebracht ist. Sie lassen sich durch Abgiessen oder mittelst eines Hebers leicht entleeren.

Wenn der Apparat in Wirksamkeit gesetzt wird, so bringt man die zerkleinerte rohe Soda in siebartig durchlöcherte Blechkästen e′ e′, ee, dd u. s. w., nachdem vorher alle Gefässe A, B, C, D, E mit Wasser gefüllt sind. Zwei solcher Blechkästen werden von zwei Arbeitern mittelst einer durch die Handgriffe hindurchgesteckten Stange in das erste Auslaugegefäss E hineingehängt. Nach 25—30 Minuten werden sie hier herausgenommen und in D gebracht, während in E zwei neue, frisch gefüllte Kästen kommen. Dasselbe wiederholt sich nun in gleichen Zeiträumen, so dass bei 14 Auslaugebottichen die ersten Siebkästen mit Roh-Soda e′ e′, e e nach ungefähr 8 Stunden in dem grossen Auslaugebottich A hängen, nachdem sie alle übrigen Bottiche passirt haben; während f f auch schon hier herausgenommen und zum Abtropfen auf die geneigte Ebene h gestellt sind, von wo die Flüssigkeit wieder nach A abfliesst. Nach einer halben Stunde wird aus diesen Kästen, nachdem sie abgetropft sind, der Rückstand in einen Karren geleert, um aus der Fabrik fortgeschafft zu werden, während e′ e′ nun an die Stelle

von ff nach h kommen, ee an die Stelle von e′ e′ u. s. f., so dass also in den Kasten E zwei neue Siebkästen eingehängt werden können. Jedesmal, wenn dies geschieht, lässt man in den Bottich A ungefähr doppelt soviel Wasser fliessen, als das Volumen der Soda beträgt. Dieses Wasser verdrängt die schwerere Lauge am Boden, welche durch das Rohr in das nächstfolgende Gefäss B abfliesst, hier wieder die schwerere Lauge nach C überfliessen macht u. s. w., so dass zuletzt die fast gesättigte Lauge in die Absatzkästen F, F′ . . . fliesst, diese füllt und durch Absatz der aufgeschlämmten, trübenden Theile sich hier klärt. Darauf wird die Flüssigkeit aus dem sechsten Klärgefass in die Abdampfpfannen G H I J (Fig. 6 und Fig. 6 bis) gezogen.

Wenn je zwei Siebkästen 100 Kilogramm Rohsoda enthalten, die Erneuerung immer nach Verlauf einer halben Stunde geschieht, wobei also in je 1 Stunde 200 Kilogramm eingesetzt werden, so können mit einem Auslaugesystem zu 15 Auslaugekasten in 24 Stunden 4800 Kilogramm, in einer Fabrik mit 8 Systemen täglich 38400 Kilogramm Rohsoda ausgelaugt werden.

Statt der oben beschriebenen Auslaugekästen hat man auch solche, die bei doppelter Länge in der Mitte durch zwei vertikale Scheidewände in zwei gleiche Hälften getheilt sind, in welchen je zwei Siebkästen mit der Rohsoda hängen. Die Flüssigkeit fliesst aus der ersten Hälfte durch eine nahe dem Boden angebrachte Oeffnung der ersten Scheidewand, steigt zwischen den beiden Scheidewänden in die Höhe und ergiesst sich durch eine im oberen Theil der zweiten Scheidewand angebrachte Oeffnung in die zweite Hälfte des Auslaugekastens, von da in ein ebensolches Gefäss u. s. f. Zur Erwärmung der Flüssigkeit sind Dampfröhren angebracht, die zwischen den beiden Scheidewänden münden.

Bei einer anderen Art von Auslaugekästen wird die Rohsoda nicht in Siebkästen eingehängt, sondern auf Siebboden, die in einer Höhe von 20 Centimeter über dem Boden liegen, gebracht.

SCHANK's Auslaugeapparat eignet sich vorzüglich für einen grösseren Betrieb. Derselbe besteht aus 4—6, sogar bis 8 nebeneinander stehenden, aus starken Eisenplatten zusammengesetzten Kästen, deren jeder eine Länge und Breite von etwa 2½ Meter, eine Tiefe von 2 Meter hat. Nahe dem Boden eines jeden Kastens liegt auf einem Rost ein Siebboden, der aus einzelnen durchlöcherten eisernen Platten zusammengesetzt ist. Der erste Kasten communicirt mit dem zweiten durch ein Rohr, welches bis beinahe auf den Boden des ersten Kastens reicht, von da aus senkrecht in die Höhe steigt und durch einen Knieansatz in den oberen Theil des zweiten Kastens mündet, dieser letztere steht auf dieselbe Weise mit dem dritten, vierten u. s. w., der letzte

ebenso mit dem ersten in Verbindung. Ueber jedem Kasten befindet sich ein Hahn zum Zuleiten von Wasser, zwischen dem Boden und dem Siebboden eines jeden Kastens ein Ablasshahn, durch welchen die Lauge in das Absatzreservoir abgelassen werden kann. Hat man ein System von 4 solchen Auslaugekästen und der vierte Kasten ist mit frischer Masse beschickt, so befindet sich im dritten Kasten schon einmal ausgelaugte, im zweiten noch mehr ausgelaugte und im ersten fast ganz ausgelaugte Rohsoda. Hier tritt das frische Wasser zu, geht von hier in den zweiten, von da in den dritten und so fort bis in den letzten Kasten und von hier endlich, nachdem die Lauge einige Stunden gestanden hat, durch den Abflusshahn in das Absatzreservoir. Dabei ist die Verbindung des letzten mit dem ersten Kasten unterbrochen. Ist die Masse in dem ersten Kasten ausgelaugt, so wird er entleert und mit frischer Roh-Soda beschickt. Alsdann wird aber das frische Wasser in den zweiten Kasten, von da in den dritten, vierten und letzten und von diesem in den ersten Kasten mit der frischen Masse geleitet, von wo dann die concentrirte Lauge ebenfalls in das Absatzreservoir geleitet wird. Dabei ist natürlich die Verbindung zwischen dem ersten und zweiten Kasten unterbrochen. In dieser Weise schreiten Beschickung und Zuleitung des Wassers fort und findet eine methodische Auslaugung statt, ohne dass die Roh-Soda wie in dem oben beschriebenen Auslauge-Apparat dislocirt zu werden braucht, wodurch natürlich beträchtlich an Handarbeit erspart wird. Ausserdem liefert der Apparat eine klarere Lauge und sind die Kosten seiner Anlage und Reparaturen weit geringer als bei den früher gebräuchlichen.

Die abfliessende Lauge hat günstigen Falles eine Concentration von 28° B., bei sehr harter Roh-Soda jedoch nur von 23° B.

Die Concentration der Lauge geschieht in eisernen Pfannen, die entweder von unten, oder mittelst oberschlächtigen Feuers geheizt werden.

Die Sodalaugen enthalten neben kohlensaurem Natron mehr oder weniger beträchtliche Mengen Kochsalz, schwefelsaures Natron und Aetznatron. Verdampft man eine derartige Lauge, so scheidet sich zuerst ein reineres kohlensaures Natron ($NaO, CO^2 + HO$) ab, während die bei weiterem Verdampfen der Mutterlauge sich ausscheidenden Partieen immer unreiner werden. Schöpft man die ersten Abscheidungen aus und lässt unter fortwährendem Eindampfen frische Lauge zufliessen, so erhält man fortwährend Abscheidungen von reinem, circa 95procentigem kohlensaurem Natron, bis sich endlich die fremden Salze in der Mutterlauge derart concentrirt haben, dass sie sich mehr und mehr dem sich ausscheidenden kohlensauren Natron beimischen. Alsdann wird die

Mutterlauge, die fast gar kein kohlensaures Natron mehr enthält, herausgenommen und der Prozess von Neuem begonnen.

Ein Abdampfapparat, bei welchem die von der Pfanne, in welcher die Ausscheidung des kohlensauren Natrons stattfindet, abziehende Feuerluft noch zum Vorwärmen und theilweisen Verdampfen der Lauge benützt wird, ist Taf. X, Fig. 6, 6bis und 7 abgebildet. Die Pfannen G, H, I, J, K werden durch die in dem Feuerraum i erzeugten, von der Pfanne K abziehenden Feuergase erhitzt. Die Lauge gelangt aus den Klärgefässen zuerst in die Pfanne G, von da nach H, I u. s. f. und wird bei immer steigender Temperatur abgedampft, bis die concentrirteste Lauge in der Siedepfanne K über direktem Feuer erhitzt wird. Aus der schon concentrirten Lauge fallen hier beim weiteren Abdampfen augenblicklich Krystalle des einfach gewässerten kohlensauren Natrons. Die ersten Portionen dieses Niederschlags sind weniger rein, weil sie die unlöslichen Bestandtheile, welche in der Flüssigkeit suspendirt waren, mit nieder reissen und also beigemengt enthalten. Das später sich Niederschlagende ist aber rein und wird in dem Maasse, als es sich ausscheidet, mit Schaumlöffeln herausgezogen und auf einem mit Blei ausgeschlagenen Holztrichter zum Abtropfen hingestellt.

Die Verdampfung der Sodalauge wird übrigens sehr häufig in einer Pfanne ausgeführt, deren Form sehr verschieden sein kann. Man findet viereckige und ovale Pfannen mit flachem Boden, ovale Pfannen mit rundem Boden, wegen ihrer Form Bootspfannen genannt etc., welche entweder durch eine eigene Feuerung, oder vermittelst der aus dem Sodaofen abziehenden Feuerluft erhitzt werden. Die Lauge wird aus den Absatzgefässen direct in diese Pfannen geleitet, hier so rasch als möglich erhitzt und nachdem die Soda angefangen hat sich abzuscheiden, mit einem eisernen Spatel stark umgerührt, damit das ausgeschiedene kohlensaure Natron auf dem Pfannenboden nicht festbrennen kann. Sobald sich eine grössere Quantität abgeschieden hat, wird es mittelst einer Krücke herausgezogen und in Trichtern zum Abtropfen hingestellt oder auf eine geneigte Ebene neben die Pfanne gelegt, so dass die abtropfende Lauge wieder in die Pfanne zurückfliesst. Weit praktischer ist die Anwendung solcher Pfannen, die seitlich, da wo eine nur geringe Erhitzung des Pfannenbodens stattfindet, eine Rinne haben. In diese Rinne wird das ausgeschiedene kohlensaure Natron von dem Arbeiter mittelst Krücken hereingezogen und, sowie dieselbe gefüllt ist, mittelst einer Siebschaufel, deren Form der Form der Rinne entspricht, herausgezogen und zum Abtropfen in einen Trichter gebracht.

In dem Maasse als durch das Herausziehen des kohlensauren Na-

trons das Niveau der Lauge in der Pfanne sinkt, wird frische Lauge zugeleitet und dadurch die Pfanne gefüllt erhalten.

Sehr wichtig ist die Abdampfung mit oberschlächtigem Feuer deren auch schon weiter oben (S. 469) Erwähnung gethan ist. Es werden dabei die aus dem Sodaofen abziehenden Feuergase benützt, welche man über die Oberfläche der in Pfannen sich befindenden Soda-Lauge hinwegleitet. Diese Pfannen können bei jedem Soda-Ofen angebracht werden. Bei dem gewöhnlichen Ofen in der S. 461 gegebenen Anordnung, bei dem Cylinderofen in der aus Fig. 139, S. 462 erhellenden Art und Weise. G ist dort der Pfannenraum, durch welchen über die Pfanne hinweg die aus dem Cylinder-Herd A entweichenden Feuergase streichen. Abgesehen davon, dass bei dieser Art der Verdampfung an Brennmaterial erspart wird, ist auch der Aufwand an Arbeit zur Leitung der ganzen Operation des Abdampfens geringer, indem bei der Erhitzung von oben ein Anbrennen des sich am Pfannenboden ablagernden kohlensauren Natrons nicht möglich ist, also das umständliche Umrühren der Lauge wegfällt. Ausserdem braucht das ausgeschiedene kohlensaure Natron weit weniger häufig herausgezogen zu werden, als aus den von unten geheizten Pfannen.

Die Verarbeitung der Mutterlauge, welche in den Pfannen zurückbleibt und im Wesentlichen Aetznatron und Schwefelnatrium enthält, rothe Lauge genannt, auf Aetznatron geschieht auf die weiter unten * beschriebene Art und Weise.

Häufig wird die auf 31—32° B. concentrirte Lauge in eigenen Flammöfen direkt zur Trockne gebracht. Auf die etwa 45 Centimeter tiefe Sohle des Ofens S wird zuerst eine dicke Lage T von Sodasalz fest geschlagen, um zu verhindern, dass die abzudampfende Lauge selbst mit den Backsteinen in Berührung kommt. Im Feuerraum U werden Kohks gebrannt. Sobald der Ofen zur dunkeln Rothgluth erhitzt ist, lässt man die Lauge aus der Pfanne Q durch den Hahn R und durch ein im Gewölbe des Ofens liegendes Rohr von Gusseisen in denselben einfliessen. Sobald die Lauge auf die heisse Schicht von Sodasalz fällt, beginnt ein lebhaftes Aufkochen, die Masse bläht sich auf und trocknet rasch ein. Durch Umrühren mit einer eisernen

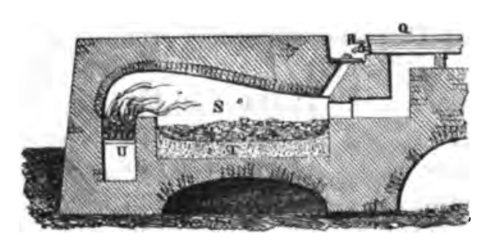


Fig. 144.

* Siehe Artikel „Aetznatron“ S. 491.

Krücke wird das Eintrocknen befördert und zugleich die Soda in eine pulverige oder körnige Masse verwandelt. Sobald eine grössere Partie trockenen Salzes gebildet ist, unterbricht man durch Schliessung des Hahns R den Nachlauf der Lauge, zieht dasselbe aus dem Ofen und beginnt eine neue Operation.

Die Zusammensetzung des Sodasalzes variirt sehr beträchtlich. Die folgenden Analysen von BROWN beziehen sich auf Sodasalz, welches durch direktes Eindampfen der Sodalauge erhalten war:

Kohlensaures Natron . . .	68,907—65,513
Natronhydrat	14,433—16,072
Schwefelsaures Natron . .	7,018— 7,812
Schwefligsaures Natron . .	2,231— 2,134
Unterschwefligsaures Natron	Spur— Spur
Schwefelnatrium	1,314— 1,542
Chlornatrium	3,972— 3,862
Natron-Aluminat	1,016— 1,232
Kieselsaures Natron . . .	1,030— 0,800
Unlöslicher Rückstand . .	0,814— 0,974
	100,735—99,941

Um das Schwefelnatrium in schwefelsaures Natron, das Natronhydrat zum Theil in kohlensaures Natron umzuwandeln, die organische Substanz zu verbrennen und das auf nassem Weg gewonnene Produkt von Wasser zu befreien wird das Sodasalz calcinirt. Man erhitzt es zu diesem Zwecke in gewöhnlichen Flammöfen mit Steinkohlenfeuerung und trägt dabei durch gutes Umrühren mit eisernen Spateln Sorge, dass die Oberfläche der Masse möglichst oft erneuert wird. Die Erhitzung darf nur bis zum Sintern, nicht bis zum Schmelzen der Soda getrieben werden, weil sonst die Herdsohle des Ofens angegriffen und die Soda durch Kieselsäure und Thonerde verunreinigt wird.

Analysen calcinirter Soda von BROWN:

Kohlensaures Natron . . .	71,614— 70,461
Natronhydrat	11,231— 13,132
Schwefelsaures Natron . .	10,202— 9,149
Schwefligsaures Natron . .	1,117— 1,136
Chlornatrium	3,051— 4,279
Natron-Aluminat	0,923— 0,734
Kieselsaures Natron . . .	1,042— 0,986
Unlöslicher Rückstand . .	0,316— 0,464
	99,496—100,341

Zur Ueberführung des Natronhydrats in kohlensaures Natron mischt man die Soda vor dem Calciniren mit feinem Kohlenpulver oder mit

Sägespähnen. Die letzteren verbrennen während der Calcination und die dabei gebildete Kohlensäure verbindet sich mit dem Natron zu kohlensaurem Natron.

Krystallisirte Soda, krystallisirtes Natronsalz,

$$NaO, CO^2 + 10HO \text{ oder: } \left.\begin{matrix} CO \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 10H^2O.$$

Um dieses Salz zu erhalten, stellt man eine reine rohe Soda dar, indem man beim Glühen im Soda-Ofen zur möglichst vollständigen Ueberführung des Aetznatrons in kohlensaures Natron nur wenig Kohlenpulver zusetzt. Auch ist anzuempfehlen, zur möglichst völligen Umwandlung des schwefelsauren Natrons in kohlensaures Natron etwas mehr kohlensauren Kalk als gewöhnlich anzuwenden. Die Roh-Soda wird auf die gewöhnliche Weise ausgelaugt, auf 32° B. concentrirt und nachdem sie vollkommen geklärt ist, in die Krystallisirgefässe gebracht. Diese sind 1—2 Meter lang, ½ Meter breit und 25—33 Centimeter tief.

Nach dem vollständigen Erkalten beginnt sogleich die Abscheidung des krystallisirten Salzes und schreitet um so schneller fort, je niedriger die Temperatur ist. Man nimmt diese Krystallisation desshalb am Besten in kälterer Jahreszeit vor.

Nach vollendeter Krystallisation wird die Mutterlauge ausgeschöpft oder abgelassen durch Oeffnen eines Zapfens, der im Boden selbst sitzt und an einer eisernen Stange befestigt ist, deren Griff über das Niveau der Flüssigkeit hervorragt. Die Krystalle lassen sich leicht von den Seitenwänden losmeiseln, worauf sie zum Abtropfen auf Tröge gebracht werden. Diese Krystalle sind meistens nicht ganz rein und ungefärbt, doch für viele Zwecke vollkommen brauchbar. Sollen sie vollkommen gereinigt werden, so werden sie von Neuem in kochendem Wasser gelöst, der Lösung 1/1000 Kalk zugesetzt, welcher kohlensauren Kalk bildet, der sich leicht absetzt und dabei die Flüssigkeit vollkommen klärt. Die klare Lauge wird dann in Krystallisirgefässe gebracht, die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle herausgenommen, zum Abtropfen über mit Blei ausgeschlagenen Trögen aufgestellt und, nachdem sie an der Luft getrocknet sind, sofort verpackt, weil sie bei längerem Liegen an der Luft in Folge der Abgabe ihres Krystallwassers an der Oberfläche verwittern und trübe werden.

Sehr häufig wird die krystallisirte Soda aus dem Sodasalz gewonnen, welches man zur Ueberführung des Aetznatrons in kohlensaures Natron vorher mit etwas, aber nicht zu viel feiner Kohle calcinirt. Dieses calcinirte Sodasalz wird in grossen eisernen Kesseln in siedendem Wasser, welches durch einströmenden Dampf erhitzt ist, gelöst, so dass die Lauge 27° B. zeigt. Letztere wird dann in eigenen Ge-

fissen geklärt, in Kesseln auf 31—32° B. eingedampft und in die Krystallisirgefässe gebracht. Statt gusseiserner Kästen wendet man als Krystallisirgefässe jetzt häufig gusseiserne Schalen an.

Zur Entfernung der organischen Substanz wird die Lauge, bevor man sie krystallisiren lässt, mit Chlorkalk behandelt. Dabei darf jedoch die Temperatur der Lauge nicht unter 33° sinken, weil sich sonst unter dem sich Absetzenden kohlensaures Natron befindet.

Um die umständliche Arbeit des Herausmeiselns der Soda-Krystalle zu umgehen, kann man die Kästen, aus welchen die Mutterlauge vorher abgelassen ist, in einen Kessel mit siedendem Wasser stellen, wodurch eine Schmelzung der an den Wänden festsitzenden Flächen der Sodakrystalle eintritt, so dass sie sich von selbst davon ablösen.

Soll diese Soda zur Fabrikation von weissem Glas verwendet werden, so wird sie noch calcinirt.

Zusammensetzung krystallisirter Soda (Brown).

Kohlensaures Natron . . .	36,476—36,931
Schwefelsaures Natron . .	0,943— 0,542
Chlornatrium	0,424— 0,314
Wasser	62,157—62,213
	100,000 100,000

Calcinirte Soda aus Krystallen (Brown).

Kohlensaures Natron . . .	98,120—97,984
Schwefelsaures Natron . . .	1,076— 1,124
Chlornatrium	0,742— 0,563
	99,938 – 99,671

Man kann aus der krystallisirten Soda, die verhältnissmässig sehr rein ist, durch Umkrystallisiren chemisch reines kohlensaures Natron darstellen. Man löst zu diesem Zweck die krystallisirte Soda in heissem Waser, lässt sie in der Kälte herauskrystallisiren und wiederholt diesen Prozess so lange, bis die sich ausscheidenden Krystalle nach dem Auflösen in Wasser und Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure weder mit salpetersaurem Silberoxyd eine Reaction auf Chlor, noch mit salpetersaurem Baryt eine Reaction auf Schwefelsäure zeigen.

8. Verarbeitung der Soda-Rückstände.

Die Rückstände, welche beim Auslaugen der Schmelze der Soda-Oefen ungelöst hinterbleiben, und die auch Sodaäscher, Sodakalk oder Sodaschlamm genannt werden, haben nach einer Analyse von Brown folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensaurer Kalk . . .	24,220
Calciumoxysulfuret . . .	20,363

Schwefelsaurer Kalk . . .	4,281
Unterschwefligsaurer Kalk .	Spur
Einfach-Schwefelcalcium . .	8,527
Zweifach-Schwefelcalcium .	3,583
Kalkhydrat	5,583
Kohlensaures Natron . . .	1,309
Kieselsaure Magnesia . . .	5,987
Eisenoxyd	5,716
Kohle	12,709
Sand	5,746
Wasser	2,100

Selbstverständlich variirt die Zusammensetzung der verschiedenen Sodaäscher sehr beträchtlich. In obiger Analyse ist der Kohle-Gehalt z. B. besonders hoch. Derselbe beträgt gewöhnlich nur den vierten oder dritten Theil.

Die folgenden Analysen von Sodarückständen aus der chemischen Fabrik Saarau in Schlesien sind von E. RICHTERS ausgeführt.

Kohlensaurer Kalk . .	23,18—	22,24—	24,02
Schwefelcalcium (CaS) .	37,62—	38,04—	39,10
Kalk	6,49—	7,00—	7,25
Schwefels. Kalk . . .	1,68—	1,01—	1,38
Schwefligs. Kalk . . .	0,74—	0,31—	0,63
Unterschwefligs. Kalk .	2,69—	3,02—	2,35
Schwefeleisen (FeS) . .	1,88—	1,75—	2,01
Thonerde	2,11—	2,02—	2,00
Magnesia	0,64—	0,51—	0,70
Natron	2,52—	2,10—	1,86
Kieselsäure (gebund.) .	4,24—	4,03—	4,62
Kohle	5,41—	6,00—	6,39
Sand	7,74—	6,82—	7,21
Wasser	2,32—	3,29—	1,51
	99,26—	98,17—	101,06

Wenn man die Rückstände an der Luft liegen lässt, so verwandelt sich das Schwefelcalcium derselben in kohlensauren Kalk und Zweifach-Schwefelcalcium, welch letzteres bei weiterer Oxydation unterschwefligsauren Kalk liefert, der seinerseits wieder rasch in schwefligsauren Kalk und freien Schwefel zerfällt. Lässt man die Oxydation noch weiter gehen, so verwandelt sich der schwefligsaure Kalk in schwefelsauren Kalk (Gyps). Der aus dem unterschwefligsauren Kalk abgeschiedene Schwefel verbrennt entweder an der Luft zu schwefliger Säure oder bildet mit dem Einfach-Schwefelcalcium wieder Zweifach-Schwefelcal-

cium, welch letzteres von Neuem unterschwefligsauren Kalk liefert. Unterschwefligsaures Natron kann beim Liegen der Soda-Rückstände an der Luft theils dadurch gebildet werden, dass sich das Schwefelnatrium oxydirt, theils dadurch, dass sich bei Gegenwart von Wasser der unterschwefligsaure Kalk mit kohlensaurem Natron zu unterschwefligsaurem Natron und kohlensaurem Kalk umsetzt. Ferner können auch höhere Polysulfurete des Calciums und Natriums dadurch entstehen, dass die Mono-Sulfurete (Schwefelcalcium und Schwefelnatrium) mit grösseren Mengen von Schwefel, der aus dem unterschwefligsauren Kalk abgeschieden wird, zusammenkommen. Häufig ist die Oxydation der Rückstände an der Luft eine so energische, dass Erglühen der ganzen Masse eintritt.

Von weitaus grösster Bedeutung ist die Verwendung der Soda-Rückstände zur Wiedergewinnung des Schwefels. Die wichtigsten Methoden dieser Art sind die von HOFFMANN und BUQUET, SCHAFFNER und MOND. Da in Deutschland die SCHAFFNER'sche Wiedergewinnung schon in den meisten grossen Etablissements eingeführt ist, soll dieselbe etwas ausführlicher beschrieben werden *.

Der von SCHAFFNER vorgeschlagene Weg umfasst drei Operationen: 1. Die Darstellung der schwefelhaltigen Laugen. 2. Die Abscheidung des Schwefels. 3. Die Reinigung des gewonnenen Rohschwefels.

Darstellung der schwefelhaltigen Laugen. Die Rückstände werden während mehrerer Wochen in Haufen der Luft ausgesetzt, wobei aber Sorge getragen werden muss, dass die Oxydation nicht zu weit geht, aber auch nicht zu unvollständig ist. Sie muss soweit vorgeschritten sein, dass sich aus den Schwefelmetallen Polysulfurete und unterschwefligsaure Salze gebildet haben, aber noch kein schwefelsaurer Kalk, dessen Schwefel für die Wiedergewinnung verloren wäre, entstanden ist. Man erkennt dies an der Farbe der Rückstände, die in ein dunkles Grau übergegangen sein muss. Das Gemisch der durch die Oxydation löslich gewordenen Salze wird mit Wasser ausgezogen und in dem Auslaugebottich die Oxydation noch einigemal wiederholt, indem man einen warmen Luftstrom durch dieselben treten lässt. Nach jeder Oxydation wird mit Wasser ausgelaugt. Die in Wasser gelösten Salze bestehen im Wesentlichen aus Polysulfureten (Mehrfach-Schwefelcalcium, Mehrfach-Schwefelnatrium) und unterschwefligsauren Verbindungen des Kalks und Natrons. Es gelingt leicht die ganze Oxydation so zu leiten, dass eine gleiche Menge der Metalle als Sulfurete und als unterschwefligsaure Salze in den Lösungen enthalten ist.

---

* Nach der neuesten Mittheilung in der Zeitschrift für Chemie V, S. 566.

Die Abscheidung des Schwefels aus diesen Laugen beruht auf der Thatsache, dass die unterschwefligsauren Salze von der Salzsäure so zersetzt werden, dass Schwefel abgeschieden und schweflige Säure entwickelt wird:

$$CaO, S^2O^2 + HCl = CaCl + HO + S + SO^2$$

oder:

$$CaS^2O^3 + 2HCl = CaCl^2 + H^2O + S + SO^2$$

dass ferner die hiebei entwickelte schweflige Säure beim Zusammentreffen mit Polysulfureten unter Abscheidung von Schwefel wieder unterschwefligsaure Salze erzeugt:

$$2CaS^3 + 3SO^2 = 2(CaO, S^2O^2) + 5S$$

oder:

$$2CaS^3 + 3SO^2 = 2CaS^2O^3 + 5S$$

Die Zersetzung durch Salzsäure wird so vorgenommen, dass die Lauge in zwei gleich grossen, an beiden Enden geschlossenen nebeneinander liegenden Cylindern aus Gusseisen oder in ähnlichen Gefässen mit ovalem Querschnitt sich befindet und die gasförmigen Produkte bei der Zersetzung abwechselnd aus dem ersten Gefäss in das zweite und aus dem zweiten in das erste getrieben werden. Jedes dieser beiden Gefässe hat auf der oberen Seite vier Oeffnungen. Je eine dient dazu, Salzsäure in den Apparat einführen zu können; je eine hat den Zweck, etwa austretende Gase fortzuleiten. Durch die beiden anderen, an jedem Gefäss befindlichen Oeffnungen sind Röhren so zwischen den Apparaten angebracht, dass man beliebig die gasförmigen Produkte aus dem ersten Gefäss in die Lauge, die sich im zweiten Gefäss befindet, die gasförmigen Produkte aus dem zweiten Gefäss in die im ersten befindliche Lauge leiten kann. Denkt man sich nun beide Gefässe mit der oben beschriebenen Lauge gefüllt, die Oeffnung, durch welche aus dem ersten Gefäss Gase in die Luft entweichen könnten, geschlossen und giesst nun Salzsäure in dieses Gefäss, so wird schweflige Säure und Schwefelwasserstoff in das zweite Gefäss übergetrieben. Durch Erhitzen mittelst eines Dampfstromes treibt man diese Gase vollständig über. Nur der Schwefelwasserstoff wird durch die Lauge im zweiten Gefäss hindurchgehen, die schweflige Säure wird absorbirt und bildet nach der oben gegebenen Gleichung mit den Polysulfureten unter Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaure Salze. Nun wird am zweiten Cylinder die Verbindung mit der Luft verschlossen, das erste Gefäss entleert und mit frischer Lauge gefüllt und durch Eingiessen von Salzsäure in den zweiten Cylinder die in demselben befindlichen unterschwefligsauren Salze zersetzt. Jetzt tritt nur schweflige Säure aus dem zweiten in das erste Gefäss, denn Schwefelwasserstoff kann sich, da die

Sulfurete durch die vorher eingeleitete schweflige Säure zersetzt sind, nicht mehr bilden. So wird nun fortwährend die schweflige Säure von dem einen in das andere Gefäss übergeführt und umgekehrt. Nur bei der ersten Einführung von Salzsäure tritt Schwefelwasserstoff auf, sonst nur noch schweflige Säure. Diese wird aber immer vollständig absorbirt und aller in den Laugen enthaltene Schwefel schliesslich abgeschieden. Dieser gefällte Schwefel besitzt eine feinkörnige Struktur und lässt sich sehr gut filtriren.

Reinigung des wiedergewonnenen Schwefels. Dem nach der oben angegebenen Methode gewonnenen Schwefel hängen noch Chlorcalcium und Gyps an. Er wird desshalb durch Umschmelzen gereinigt und zwar geschieht dies unter Wasser von 110—115° C. Der Schwefel wird mit Wasser in einen an beiden Seiten geschlossenen, eisernen Cylinder gebracht, welcher so gelegt ist, dass er nach vorn zu etwas geneigt ist. In diesen Cylinder wird zur Hervorbringung der nöthigen Temperatur Dampf von 1¾ Atmosphären Ueberdruck eingeleitet. Mit dem Schwefel giebt man etwas Kalkmilch ein, um die freie Säure abzustumpfen und etwa vorhandenes Arsen durch das entstehende Schwefelcalcium in Lösung zu bringen. Der geschmolzene Schwefel sammelt sich unter Wasser an, fliesst in dem geneigten Cylinder nach der Vorderseite und wird durch eine an der tiefsten Stelle des Deckels angebrachte Oeffnung abgelassen.

Wo die Salzsäure einen sehr hohen Werth hat, lassen sich statt derselben auch die Rückstände von der Chlorbereitung verwenden. Da diese Flüssigkeiten jedoch Eisenchlorid enthalten, welches später durch Einwirkung auf die schweflige Säure einen Verlust an auszubringendem Schwefel bedingen würde ($Fe^2Cl^3 + SO^2 + HO = 2FeCl + SO^3 + HCl$), muss jenes entfernt werden. Die Chlor-Rückstände werden zu diesem Zweck zuerst mit Soda-Rückständen versetzt, bis alles Eisenchlorid durch den auftretenden Schwefelwasserstoff in Eisenchlorür übergeführt ist und nun erst wendet man die so präparirte Flüssigkeit an, um in den Gefässen die Zersetzung der schwefelhaltigen Laugen zu bewirken.

Schaffner regenerirt nach diesem Verfahren in der Aussiger Fabrik 60—65 p.C. des in den Soda-Rückständen enthaltenen Schwefels. Derselbe wird sofort wieder zur Fabrikation von Schwefelsäure, diese zur Bereitung von Sulfat etc. verwendet.

Ganz ähnlich ist das Verfahren, welches von Mond zur Regeneration des Schwefels empfohlen wurde und welches in vielen Fabriken, namentlich Englands eingeführt ist. Dabei wird die Oxydation der Rückstände dadurch beschleunigt, dass von Anfang an mittelst eines Ventilators Luft durch dieselben hindurchgeblasen wird. Die Zersetzung

mit Salzsäure geschieht in der Weise, dass man ein bestimmtes Quantum Salzsäure mit einem Ueberschuss der schwefelhaltigen Lauge vermischt, zu welchem Gemisch man dann noch die zur vollkommenen Zersetzung nöthige Menge Salzsäure hinzufügt. Dann wird wieder Lauge hinzugefügt, wieder mit Salzsäure versetzt u. s. f. bis das ganze Gefäss angefüllt ist. HOFFMANN beschleunigt die Oxydation der Rückstände durch Besprengen derselben mit Chlormangan. Im Uebrigen ist dann die Abscheidung des Schwefels dieselbe wie bei den beschriebenen Verfahren.

An den Orten, an welchen die Regeneration des Schwefels aus den Soda-Rückständen noch nicht eingeführt ist, werden sie zu anderen Zwecken verwendet. So z. B. als Düngegyps, wobei jedoch eine vollständige Oxydation der Schwefelverbindungen des Kalks zu schwefelsaurem Kalk vorausgehen muss, was nach sehr langem Liegen an der Luft geschieht. Ferner werden dieselben, wie schon weiter oben (S. 449) angeführt wurde, zur Gewinnung von unterschwefligsaurem Natron verwendet. Auch unterschwefligsaurer Kalk kann daraus dargestellt werden. Endlich werden sie noch verwendet zur Herstellung von Wegen, Mauern, Backsteinen, eines Portland-Cements etc.

9. Andere Methoden der Sodabereitung aus Glaubersalz.

Aus schwefelsaurem Natron mit gleichzeitiger Wiedergewinnung des Schwefels nach E. KOPP. Das auf die gewöhnliche Weise bereitete Sulfat wird durch Glühen mit Eisenoxyd und Kohle in einem Flammofen geglüht, die Schmelze an feuchter kohlensäurereicher Luft zerfallen gelassen, die erhaltene Masse mit Wasser ausgelaugt und das ungelöst zurückbleibende Schwefeleisen durch Rösten wieder in Eisenoxyd verwandelt, während die sich bildende schweflige Säure zur Darstellung von Schwefelsäure benützt wird. Nach E. KOPP * verlaufen dabei die folgenden Prozesse: Schwefelsaures Natron, Eisenoxyd und Kohle geben beim Glühen Schwefeleisennatrium, Kohlenoxyd und Kohlensäure:

$$3(NaO, SO^3) + 2Fe^2O^3 + 16C = Fe^4Na^3S^3 + 14CO + 2CO^2$$

oder:

$$3\left.\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2Fe^2O^3 + 16C = Fe^4Na^6S^3 + 14CO + 2CO^2.$$

Dieses Schwefeleisennatrium giebt mit feuchter Luft und Kohlensäure ein Natrium-ärmeres Schwefeleisennatrium und kohlensaures Natron:

* STROMEYER erklärt den Vorgang in etwas anderer Weise (Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 107, S. 333.).

$$Fe^4Na^3S^3 + 2O + 2CO^2 = Fe^4NaS^3 + 2(NaO, CO^2)$$

oder:

$$Fe^4Na^6S^3 + 2O + 2CO^2 = Fe^4Na^2S^3 + 2\left.\begin{matrix}CO\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2$$

Durch Rösten bildet sich aus letzterem Schwefeleisennatrium wieder Eisenoxyd, schwefelsaures Natron und schweflige Säure:

$$Fe^4NaS^3 + 14O = 2Fe^2O^3 + NaOSO^3 + 2SO^2$$

oder:

$$Fe^4Na^2S^3 + 14O = 2Fe^2O^3 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right\} O^2 + 2SO^2.$$

Nach Kopp* werden 125 Thle. Sulfat mit 80 Thln. Eisenoxyd und 55 Thln. Kohlenpulver gemischt und das Gemisch in gewöhnlichen Sodaschmelzöfen so lange erhitzt, bis es zu einem dünnen Teig zusammengeschmolzen ist. Dieser wird herausgezogen und zum Erkalten in möglichst gut verschlossene Eisenblechkasten gebracht. Die erkalteten Blöcke werden in einem mit Zuglöchern versehenen Raum auf einen Rost gestellt, unter welchen von unten her feuchte Kohlensäure geleitet wird. Letztere wird durch Verbrennen von Kohks erzeugt und bevor sie unter den Rost gelangt, durch Hindurchleiten durch innen benetzte, von aussen gekühlte Röhren mit Feuchtigkeit gesättigt und zugleich abgekühlt. Indem diese feuchte Kohlensäure mit den Blöcken der Schmelze die auf dem Rost aufgestellt sind, in Berührung kommt, zerfallen diese, die abgebröckelte Masse fällt durch den Rost und unterliegt unter demselben einer weiteren Einwirkung der Kohlensäure. Diese einfache Trennung der schon zerfallenen Masse von dem noch festen Block ist desshalb wichtig, weil beim Zusammenbleiben der schon verwitterten Theile mit dem Rest des Blocks, die Temperatur derart gesteigert wird, dass ein Erglühen und Verbrennen der ganzen Masse eintritt. Die zerbröckelte Masse wird durch Sieben von den steinigen Abfällen des Ofens getrennt und dann auf die gewöhnliche Weise ausgelaugt. Bei richtiger Leitung des ganzen Betriebs kann nach dieser Methode eine Lauge erzielt werden, die beim Verdampfen eine Roh-Soda von bis zu 95 p.C. kohlensaurem Natron liefert.

Der beim Auslaugen hinterbleibende Rückstand besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen. Er wird entweder getrocknet und in Pulverform weiter verarbeitet oder durch Pressen in die Form von Steinen gebracht. Die auf die eine oder die andere Art und Weise zubereiteten Rückstände werden hierauf geröstet und die schweflige Säure in die Bleikammern geleitet. Die daraus entstehende Schwefelsäure wird von

* Waldeck empfiehlt die Vorschrift von Stromeyer, wonach auf 105 Thle. Sulfat nur 40 Thle. Eisenoxyd und 25 Thle. Kohle genommen werden.

Neuem zur Zersetzung von Kochsalz verwendet. Das beim Rösten zurückbleibende Eisenoxyd wird wieder als Zusatz bei der Umwandlung des schwefelsauren in kohlensaures Natron verwendet. Da es jedoch immer schwefelsaures Natron, auch Kalk und Magnesia enthält, so kann man es zuerst mit Wasser auswaschen, wodurch das schwefelsaure Natron gelöst wird, und alsdann zur Entfernung von Kalk und Magnesia mit ganz verdünnter Salzsäure behandeln. Es kann auf diese Weise das Eisenoxyd, welches durch Anhäufung von Verunreinigungen immer unwirksamer wird, längere Zeit brauchbar erhalten werden.

Das Verfahren der Sodagewinnung nach PELLETAN, welches auch nach DUMAS, BERINGER, KLEMM und BÖHRINGER, HUNT u. Anderen benannt wird, beruht auf der Umwandlung in Wasser gelösten Schwefelnatriums durch Kohlensäure in kohlensaures Natron und Schwefelwasserstoff:

$$NaS + CO^2 + HO = NaO, CO^2 + HS$$

oder:

$$Na^2S + CO^2 + H^2O = \left.\begin{matrix} CO \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + H^2S.$$

Das Sulfat wird durch Glühen mit Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, die Schmelze ausgelaugt und durch die erhaltene Lauge Kohlensäure hindurchgeleitet. Der entweichende Schwefelwasserstoff kann in der Weise wieder auf Schwefelsäure verarbeitet werden, dass man ihn nach LAMING durch Eisenoxyd leitet. Es bildet sich dabei aus dem Schwefel des Schwefelwasserstoffs Schwefeleisen, welches geröstet wird. Die dabei sich bildende schweflige Säure wird in die Bleikammern geleitet. KLEMM und BÖHRINGER leiten den Schwefelwasserstoff mit schwefliger Säure zusammen und gewinnen den Schwefel in fester Form. Dabei verläuft folgender Prozess:

$$SO^2 + 2HS = 3S + 2HO$$

oder:

$$SO^2 + 2H^2S = 3S + 2H^2O.$$

Ein Nachtheil dieser Methode ist der Umstand, dass man in Folge der Bildung von Polysulfureten, die durch Kohlensäure nur schwer zersetzt werden, eine schwefelhaltige Soda erhält.

WILSON zersetzt die schwefelnatriumhaltige Lauge durch Kochen mit doppelt kohlensaurem Natron, BOWER durch Digeriren mit doppelt kohlensaurem Ammoniak, bei welch letzterer Methode doppelt kohlensaures Natron und als Nebenproduct schwefelsaures Ammoniak gewonnen werden.

Statt mit Kohlensäure kann man das Schwefelnatrium auch durch Kochen mit Thonerdehydrat, welches man bei der Gewinnung der

Soda aus Kryolith als Nebenproduct erhält, zersetzen. Es bildet sich dabei Natron-Aluminat (eine Verbindung von Natron mit Thonerde) und Schwefelwasserstoff, welcher durch Eisenoxyd absorbirt und durch Rösten des gebildeten Schwefeleisens wieder auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann. Aus dem Natron-Aluminat wird durch Behandlung mit Kohlensäure das kohlensaure Natron abgeschieden.

Nach Prückner zersetzt man das durch Glühen von Sulfat mit Kohle erhaltene, mit Wasser ausgelaugte Schwefelnatrium mittelst Kupferoxyduls. Es entsteht dabei ein Niederschlag von Schwefelkupfer, dessen Schwefel durch Röstung wieder in schweflige Säure und Schwefelsäure umgewandelt wird, und eine Lösung von Aetznatron. Letztere wird mit Sägespähnen vermischt und calcinirt, wobei das Aetznatron durch die bei der Verbrennung der Sägespähne entstehende Kohlensäure in kohlensaures Natron übergeführt wird. Das schwefelsaure Kupferoxyd wird wieder auf Kupferoxydul verarbeitet.

Die Darstellung der Soda aus schwefelsaurem Natron mit kohlensaurem Baryt scheiterte an der schweren Zersetzbarkeit des schwefelsauren Natrons durch kohlensauren Baryt auf trockenem, wie auf nassem Wege. Auch die von R. Wagner vorgeschlagene Anwendung des doppelt kohlensauren Baryts oder eines Gemisches von diesem und einfach kohlensaurem Baryt, welches durch Einleiten von Kohlensäure in in Wasser suspendirten kohlensauren Baryt erhalten ist, hat bis jetzt keine praktischen Erfolge aufzuweisen.

Der Aetzbaryt, mittelst welchem man schwefelsaures Natron auf nassem Wege sehr vollständig zersetzen kann, ist zu theuer.

Ungerer beschreibt ein Verfahren der Sodagewinnung, bei welchem Aetzstrontian zur Zersetzung des Glaubersalzes angewendet wird. Es ist dieses Verfahren aus dem Grunde bemerkenswerth, weil sowohl die Schwefelsäure des Glaubersalzes, als auch der zur Zersetzung des letzteren verwendete Aetzstrontian wiederverwerthet wird. Ungerer trägt in eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak eine dem letzteren äquivalente Menge Kochsalz ein und kocht das Gemisch einige Zeit. Es scheidet sich in der Hitze schwefelsaures Natron ab, welches ausgeschöpft wird, in der Kälte Salmiak, welcher ebenfalls herausgenommen wird. Die Mutterlauge wird eingekocht und liefert eine zweite Abscheidung von schwefelsaurem Natron. Das schwefelsaure Natron wird in Wasser gelöst und mit Aetzstrontian versetzt, wobei schwefelsaurer Strontian ausfällt und Aetznatron in der Lösung bleibt, welches durch Behandlung mit Kohlensäure in kohlensaures Natron verwandelt wird. Die Wiederverwerthung der Schwefelsäure und des Strontians des nach dieser Methode als Nebenprodukt erhaltenen schwefelsauren

Strontians geschieht in folgender Weise: der bei der Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks mit Kochsalz erhaltene Salmiak wird durch Glühen mit kohlensaurem Kalk in kohlensaures Ammoniak verwandelt, und mit diesem letzteren der in Wasser suspendirte schwefelsaure Strontian längere Zeit erwärmt. Es bildet sich dabei kohlensaurer Strontian und schwefelsaures Ammoniak, welch' letzteres wieder zur Umwandlung von Kochsalz verwendet wird. Der kohlensaure Strontian wird mit Kohle gemischt und im Flammofen geglüht, während gleichzeitig Wasserdampf hindurchgeleitet wird. Er geht dabei leicht wieder in Aetzstrontian über, der von Neuem zur Zersetzung von Glaubersalz verwendet werden kann.

Ein Vorschlag von WELDON geht dahin, das schwefelsaure Natron durch Behandlung von Kochsalz mit schwefelsaurer Magnesia darzustellen, das schwefelsaure Natron mit Flusssäure in Fluornatrium und saures schwefelsaures Natron überzuführen, die beiden Salze durch Krystallisation zu trennen und das Fluornatrium mittelst Aetzkalks in Aetznatron etc. umzuwandeln. Statt Aetzkalk kann auch die Magnesia genommen werden, die bei der Zersetzung des Chlornatriums mit schwefelsaurer Magnesia neben Glaubersalz und Salzsäure erhalten wird.

F. JEAN schmilzt Glaubersalz, Flussspath, kohlensauren Kalk und Kohle zusammen, wobei Fluornatrium, Schwefelcalcium, Kohlenoxyd und Aetzkalk entstehen. Ersteres wird ausgelaugt und mit Aetzkalk zersetzt *.

Nach BAADER wird schwefelsaures Natron zur Ueberführung in Soda mit Kieselsäure (Sand) und Kohle geschmolzen, das gebildete kieselsaure Natron mit Wasser ausgelaugt und mit Kohlensäure zersetzt.

Darstellung von Soda neben Bleicarbonat nach PUISSANT. In einer siedenden Lösung von Glaubersalz wird kohlensaurer Baryt suspendirt und Kohlensäure hindurchgeleitet. Es bildet sich schwefelsaurer Baryt und kohlensaures Natron. Die Lösung, welche das kohlensaure Natron enthält, wird decantirt, mit schwefelsaurem Bleioxyd versetzt, zum Sieden erhitzt und wieder mit Kohlensäure behandelt, wobei kohlensaures Blei und schwefelsaures Natron entstehen, welch' letzteres von Neuem zur Bereitung von kohlensaurem Natron verwendet werden kann.

* Nach einem anderen Verfahren von F. JEAN, das sich jedoch nur auf die Darstellung von Schwefelnatrium bezieht, wird in einem gewöhnlichen Sodaofen ein Gemisch von 25 Kilgr. Sulfat, 75 Kilgr. Schwerspath, 10 Kilgr. Holzkohlenpulver und 15 Kilgr. Steinkohlenklein geglüht. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, zur Fällung von etwas gebildetem Schwefelbaryum mit wenig schwefelsaurem Natron versetzt und nach Trennung von dem Niederschlag zur Trockne gebracht.

10. Sodabereitung direct aus Kochsalz.

Das älteste Verfahren der Bereitung künstlicher Soda beruht auf der directen Ueberführung des Kochsalz durch Filtriren über Bleiglätte in Aetznatron, welches an der Luft in kohlensaures Natron übergeht. Dieses Verfahren, welches von SCHEELE stammt, wurde in der Folge mehrmals patentirt, auch vom Wohlfahrtsausschuss zur Bereitung der Soda im Grossen empfohlen. Es hat jedoch trotzdem keine Verbreitung gefunden.

Nach BLANC und BAZILLE zersetzt man das Kochsalz mittelst Kieselsäure in der Rothglühhitze unter gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserdampf. Das Gemisch von 280 Thln. Kochsalz und 200 Thln. Sand wird in einer gusseisernen Retorte zur schwachen Rothgluth erhitzt und dann durch ein Rohr, welches mitten durch die Retorte hindurchgeht und mit feinen Löchern versehen ist, Dampf eingeleitet. Dabei zersetzt die Kieselsäure das Kochsalz bei Gegenwart von Wasser nach der Gleichung:

$$NaCl + SiO^2 + HO = NaO, SiO^2 + HCl$$

oder:

$$2NaCl + SiO^2 + H^2O = \left.\begin{matrix} Si \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^3 + 2HCl.$$

Die Salzsäure entweicht mit den Wasserdämpfen und einem kleinen Theil des Kochsalzes durch ein weites Rohr aus Steingut in eine Kammer, in welcher sich das Kochsalz verdichtet und niederschlägt. Die Salzsäure wird in gewöhnlichen Condensations-Flaschen oder in einem Steintrog, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist, verdichtet. Das feste Produkt, welches nach dem Erkalten aus der Retorte genommen wird, ist in Wasser so schwer löslich, dass es noch mit $^3/_8$ seines Gewichtes Soda zusammengeschmolzen werden muss, wobei sich ein leicht lösliches basisches Natronsilicat bildet. Dies wird in Wasser gelöst und mit Kohlensäure in kohlensaures Natron umgewandelt.

GOSSAGE leitet die Feuergase einer Steinkohlenfeuerung durch einen Feuerkanal, in welchen Wasserdampf geleitet wird, über eine mit Kochsalz bedeckte Fläche hinweg und von oben in einen von oben nach unten verengten Schachtofen, der mit Quarzstücken angefüllt ist. Das durch die Feuerluft erhitzte Kochsalz verflüchtigt sich allmälig und kommt mit den Gasen und den Wasserdämpfen auf die Quarzstücke, die sich schon vorher durch übergeleitete Feuerluft in glühendem Zustand befinden. Der hiebei verlaufende Prozess ist derselbe wie bei dem vorher beschriebenen Verfahren.

Bei dem Verfahren von TILGHMAN wird überhitzter Wasserdampf durch geschmolzenes Kochsalz hindurchgeleitet. Dadurch wird das letz-

tere zum Theil verflüchtigt und von den Wasserdämpfen mit fortgeführt. Man leitet dieses Gemisch alsdann in einen eisernen mit Stücken von Thonerde gefüllten Cylinder, der zum schwachen Rothglühen erhitzt ist. Es bildet sich Natron-Aluminat, aus welchem man mittelst Kohlensäure die Soda abscheidet.

Darstellung der Soda aus Kochsalz mittelst kohlensauren Ammoniaks nach HEMMING, DYAR, GREY und HARRISON. Das Wesentliche der ursprünglichen Methode bestand im Versetzen einer gesättigten Auflösung von Kochsalz mit feingepulvertem anderthalbkohlensaurem oder besser doppelt kohlensaurem Ammoniak, wobei doppelt kohlensaures Natron entsteht, welches als in Wasser schwer lösliches Salz mit etwas kohlensaurem Ammoniak ausfällt, während der gleichzeitig gebildete Salmiak in Lösung geht. Der Niederschlag wird durch Filtration und Auspressen möglichst von der Mutterlauge befreit und geglüht. Dabei verflüchtigt sich das beigemischte kohlensaure Ammoniak und wird in geeigneten Vorlagen verdichtet, das doppelt kohlensaure Natron geht unter Verlust von einem Molekül Kohlensäure in einfach kohlensaures Natron über. Die Mutterlauge, welche den Salmiak enthält, wird durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes mit kohlensaurem Kalk wieder in kohlensaures Ammoniak umgewandelt.

Statt des kohlensauren Ammoniaks nimmt man zur Zersetzung des Kochsalz besser ätzendes Ammoniak, welches man der Kochsalzlösung beimischt, und leitet in dieses Gemisch Kohlensäure, am Besten unter Druck ein. Der dabei entstandene Niederschlag von doppelt kohlensaurem Natron wird durch Schleudern von der Flüssigkeit getrennt und durch Waschen gereinigt. Die Mutterlauge wird mit Kalkhydrat vermischt und so lange gekocht, als noch Ammoniak entweicht. Letzteres wird direct wieder in eine Kochsalzlösung geleitet, die zersetzt werden soll.

Es giebt noch eine Reihe von Vorschlägen zur directen Gewinnung der Soda aus Kochsalz, von welchen aber keiner praktische Bedeutung erlangt hat. Erwähnt sei hier nur noch das Verfahren von SAMUEL, welcher aus einer Kochsalzlösung mit Oxalsäure saures oxalsaures Natron fällt, dieses durch Kochen mit Kalkhydrat zu oxalsaurem Kalk und Aetznatron umsetzt; ferner das Verfahren von SPILSBURY und MAUGHAM, welche aus einer Kochsalzlösung mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure Kieselfluornatrium abscheiden, letzteres durch Erhitzen in Fluornatrium und entweichendes Fluorsilicium zerlegen, und das hiebei erhaltene Fluornatrium durch Kochen mit Kalk in Fluorcalcium und Aetznatron umwandeln. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird erhalten durch Glühen eines Gemisches von Sand, Thon und Flussspath, oder

als Nebenproduct bei diesem Verfahren beim Einleiten des Fluorsiliciums in Wasser. Auch das bei der Zersetzung des Fluornatriums mit Kalk resultirende Fluorcalcium wird wieder auf Kieselfluorwasserstoffsäure verarbeitet. KESSLER liess sich ein Verfahren patentiren, nach welchem man das Kochsalz mit Chromoxyd gemischt unter gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserdampf glüht. Das dabei entstandene chromsaure Natron wird mit Kohle gemischt und geglüht, wobei kohlensaures Natron und Chromoxyd entstehen. Ersteres wird mit Wasser ausgelaugt, letzteres bleibt ungelöst und wird von Neuem verwendet.

11. Darstellung der Soda aus anderen Materialien.

Darstellung aus Kryolith. Der Kryolith hat die Zusammensetzung $Al^2Fl^3 + 3NaFl$ oder $AlFl^3 + 3NaFl$ und kömmt in Grönland in grossen Lagern vor, von wo er hauptsächlich nach Dänemark und Deutschland verführt wird. Die Verwendung des Kryoliths zu technischen Zwecken (Soda-, Aluminiumbereitung) datirt aus neuester Zeit und zeigt bis jetzt jährlich einen bedeutenden Aufschwung. Nach R. WAGNER betrug die Production an Kryolith:

im Jahre 1856	6860	Ctr.
„ „ 1860	202500	„
„ „ 1866	264680	„
„ „ 1867	397006	„
„ „ 1868	525820	„

Nach THOMSEN wird der Kryolith durch Erhitzen mit kohlensaurem Kalk in Natron-Aluminat, Fluorcalcium und Kohlensäure umgesetzt:

$$(Al^2Fl^3 + 3NaFl) + 6CaO,CO^2 = Al^2O^3,3NaO + 6CaFl + 6CO^2$$

oder:

$$(AlFl^3 + 3NaFl) + 3\left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 = AlNa^3O^3 + 3CaFl^2 + 3CO^2.$$

Das Natron-Aluminat wird dann mit Wasser ausgelaugt und mit Kohlensäure zersetzt, wobei sich kohlensaures Natron und Thonerdehydrat bilden:

$$Al^2O^3, 3NaO + 3CO^2 + 3HO = 3(NaO, CO^2) + Al^2O^3, 3HO$$

oder:

$$2AlNa^3O^3 + 3CO^2 + 3H^2O = 3\left.\begin{matrix}CO\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2AlH^3O^3.$$

Das dabei erhaltene Thonerdehydrat wird durch Auflösen in Schwefelsäure auf schwefelsaure Thonerde verarbeitet.

Zum Zweck seiner Verarbeitung auf Soda wird der Kryolith zuerst fein gemahlen und 100 Thle. davon mit 127 Thln. ebenfalls fein gemahlenem kohlensaurem Kalk vermischt. Dieses Gemisch wird hierauf

auf der Sohle eines Flammofens, der mit Kohks geheizt ist, ausgebreitet und unter Umrühren so lange erhitzt, bis die Masse zu sintern beginnt. Alsdann wird sie aus dem Ofen gezogen, gemahlen und mit heissem Wasser ausgelaugt. Die noch heisse Lauge wird hierauf in horizontal liegenden, geschlossenen Cylindern mit Kühlvorrichtung mit Kohlensäure behandelt, welche von den Feuergasen des Flammofens genommen wird. Der Inhalt dieser Absorptionscylinder wird in Reservoirs entleert und dort bis zum Absetzen des Thonerdehydrates stehen gelassen. Die klare Lauge wird abgezogen und durch Eindampfen entweder auf krystallisirte oder direct auf calcinirte Soda verarbeitet. Das abgesetzte Thonerdehydrat wird durch mehrmaliges Uebergiessen mit frischem Wasser gewaschen und dann in einem mit Blei ausgeschlagenen Holzbottich zur Darstellung von schwefelsaurer Thonerde in 80°—90° warme Schwefelsäure von 50° B. bis zur Sättigung eingetragen. Die klare Lösung wird decantirt und in kupfernen Kesseln soweit eingedampft, dass die Zusammensetzung der Masse der Formel:

$$Al^2O^3, 3SO^3 + 18HO = Al^2S^3O^6 + 18H^2O$$

entspricht. Da es nicht möglich ist, dem Thonerdehydrat durch Waschen mit Wasser sämmtliches Natron zu entziehen, ist diese schwefelsaure Thonerde immer mehr oder weniger natronhaltig. Sie ist dagegen vollkommen frei von Eisen.

Nach Sauerwein zerlegt man den fein gemahlenen Kryolith durch Kochen mit Kalkmilch, wobei Natron-Aluminat und Fluorcalcium entstehen:

$$(Al^2Fl^3 + 3NaFl) + 6CaO = Al^2O^3, 3NaO + 6CaFl$$

oder:

$$(AlFl^3 + 3NaFl) + 3CaO = AlNa^3O^3 + 3CaFl^2.$$

Zur Abscheidung der Thonerde aus der hiebei erhaltenen klaren Lauge wird letztere mit überschüssigem feingemahlenem Kryolith versetzt und unter fortwährendem Umrühren erhitzt. Es entsteht dabei Thonerdehydrat und Fluornatrium:

$$Al^2O^3, 3NaO + (Al^2Fl^3 + 3NaFl) + 6HO = 2(Al^2O^3, 3HO) + 6NaFl$$

oder:

$$AlNa^3O^3 + (AlFl^3 + 3NaFl) + 3H^2O = 2AlH^3O^3 + 6NaFl.$$

Das Thonerdehydrat wird wie oben angegeben auf schwefelsaure Thonerde verarbeitet, das Fluornatrium mit Aetzkalk zersetzt. Es entsteht unlösliches Fluorcalcium und eine Aetznatron-Lauge, die auf festes Aetznatron oder durch nachträgliches Carbonisiren auf Soda verarbeitet werden kann.

Weber in Kopenhagen zersetzt den Kryolith mit Schwefelsäure. Dabei bildet sich schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Natron nach der Gleichung:

$(Al^2Fl^3 + 3NaFl) + 6(SO^3,HO) = Al^2O^3,3SO + 3(NaO,SO^3) + 6HFl$
oder:

$$2(AlFl^3 + 3NaFl) + 6\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}(SO^2)^3\\Al^2\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 3\left.\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 12HFl.$$

Beim Eindampfen krystallisirt zuerst das schwefelsaure Natron aus. Die Mutterlauge wird auf schwefelsaure Thonerde eingedampft.

Die Verwendung des Bauxit zur Sodadarstellung sei hier angeführt, obgleich derselbe weder die Kohlensäure, noch das Natron zur Soda liefert. Bauxit ist ein Material, welches 60—75 p. C. Thonerde, 12—25 p. C. Eisenoxyd, etwas Kieselsäure und Wasser enthält. Nach BALARD stellt man durch Glühen von Bauxit mit schwefelsaurem Natron Natron-Aluminat her, welches nachher mit Kohlensäure in kohlensaures Natron und Thonerdehydrat zerlegt wird. Nach einer anderen Methode wird über ein stark erhitztes Gemisch von Bauxit und Kochsalz überhitzter Wasserdampf geleitet. Dabei entweicht Salzsäure unter Bildung von Natron-Aluminat.

Darstellung der Soda aus Natronsalpeter. Der Natronsalpeter (Chilisalpeter) ist das gewöhnliche Material zur Darstellung der Salpetersäure. Dabei lässt man Schwefelsäure auf das salpetersaure Natron einwirken und erhält als Rückstand schwefelsaures Natron, welches direct zur Fabrikation von Soda nach dem LEBLANC'schen Verfahren verwendet werden kann.

Es wurden ausserdem eine Reihe von Versuchen gemacht, aus Natronsalpeter auf eine einfache Weise Soda darzustellen. Erwähnt sei die Umwandlung des Natronsalpeters in Soda mittelst kohlensauren Kali's, welche sich zu kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali umsetzen. WALZ schlägt vor, den Natronsalpeter mit kohlensaurem Kalk zu glühen und gleichzeitig Dampf darüber zu leiten. Die mit den Dämpfen entweichende Salpetersäure wird in Flaschen verdichtet, der Rückstand (Gemisch von kohlensaurem Natron und Kalk) mit Wasser auf Soda ausgelaugt oder direct in Seifensiedereien verwendet. Ein weiteres Verfahren dieser Art beruht auf der Zersetzung des Natronsalpeters mittelst Aetzkali's, wobei Aetznatron und salpetersaures Kali entstehen. Sehr alt ist endlich das Verfahren der Gewinnung von Soda durch Verpuffen von Natronsalpeter mit Kohle. Es ist wohl anzunehmen, dass der bei der Darstellung der salpetrigen Säure durch Verpuffen von Natronsalpeter mit Kohle hinterbleibende Rückstand (siehe S. 339) auf Soda verarbeitet wird. Die salpetrige Säure wird bekanntlich im Grossen nach dieser Methode in Tarapaca (Peru) zur Abscheidung des Jod's dargestellt.

12. Anwendung der Soda.

Die Anwendung der Soda ist eine ungemein ausgedehnte. Sie dient zur Herstellung des doppelt kohlensauren Natrons, sowie einer grossen Zahl einerseits von Natron-Salzen, andererseits von kohlensauren Verbindungen. Sie wird ferner verwendet zur Entwicklung der Kohlensäure im Kleinen in Laboratorien, sowie im Grossen z. B. bei der Darstellung kohlensaurer Wässer. Sehr bedeutend ist ferner der Verbrauch an Soda in den Färbereien, Bleichereien, Zeugdruckereien. Etwas abgenommen hat dagegen in letzter Zeit die Verwendung der Soda in den Seifensiedereien, weil hier an Stelle derselben mehr und mehr das Aetznatron getreten ist. Soda wird vielfach verwendet zur Glasfabrikation, zum Waschen der Wolle und Seide, zum Neutralisiren saurer Flüssigkeiten, zu medicinischen Zwecken, in chemischen Laboratorien etc. Im Jahr 1869 wurde an Soda nach LEBLANC's Verfahren fabricirt: *

in Grossbritannien	5,123000 Ctr.
„ Frankreich	2,320000 „
im Zollverein	1,506000 „
Belgien, Oesterreich u. d. übrigen Länder	1,633000 „
	10,582000 Ctr.

Demnach liefert England immer noch ungefähr die Hälfte sämmtlicher künstlichen Soda.

* R. WAGNER, chem. Fabrikindustrie S. 267.

Aetznatron, Natronhydrat.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften. 2. Darstellung. 3. Anwendung.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das geschmolzene Aetznatron hat die Zusammensetzung

$$NaO, HO = \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} O.$$

Es bildet eine weisse durchscheinende krystallinische Masse, die auch bei den höchsten Temperaturen kein Wasser mehr abgiebt, vielmehr mit demselben zu destilliren beginnt. Es ist in Wasser unter Erhitzung leicht auflöslich, zerfliesst an der Luft, wird aber nach einiger Zeit in Folge der Bildung von kohlensaurem Natron wieder fest. Aus seiner wässrigen Lösung scheidet sich bei 0° ein krystallisirtes Natronhydrat von der Zusammensetzung NaO, HO + 7HO ab. Die Lösung des Natronhydrates in Wasser wird Natronlauge genannt. Diese hat ein um so höheres specifisches Gewicht, je mehr Natronhydrat sie gelöst enthält. 100 Thle. Natronlauge enthalten nach Dalton an trocknem, wasserfreiem Natron (NaO):

spec. Gew.	Natron-p. C.	spec. Gew.	Natron-p. C.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

Die Natronlauge ist in reinem Zustande eine klare, farblose Flüssigkeit von sehr stark alkalischer Reaction. Sie ist stark ätzend, löst Fette auf, wirkt also verseifend und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an, wesshalb sie vor dem Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt werden muss. Das Natronhydrat löst sich auch in Alkohol auf. Diese Lösung, welche anfangs klar und farblos ist, färbt sich nach

einiger Zeit immer dunkler und dunkler, indem zu gleicher Zeit Verharzung eintritt.

2. Darstellung des Aetznatrons.

Im Kleinen stellt man reines Aetznatron dar durch Auflösen von 4 Thln. krystallisirtem kohlensaurem Natron in 16 Thln. Wasser in einem eisernen Kessel oder einer silbernen Schale und Eintragen in diese Lösung von 5 Thln. Kalkmilch, welche 1 Thl. gebrannten Kalk enthält. Man kocht dieses Gemisch so lange, bis eine herausgenommene Probe nach dem Abfiltriren des gebildeten kohlensauren Kalks beim Versetzen mit einer verdünnten Säure nicht mehr aufbraust, ein Zeichen, dass sämmtliches kohlensaure Natron in Natronhydrat umgewandelt ist nach der Gleichung:

$$NaO, CO^2 + CaO,HO = NaO, HO + CaO, CO^2$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} CO \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Ca \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 2 \left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} CO \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2.$$

Man lässt alsdann den kohlensauren Kalk absitzen und decantirt die klare Lösung entweder in Flaschen mit gut schliessenden Stöpseln, oder dampft sie in eisernen oder silbernen Schalen zur Trockne ein, und schmilzt den Rückstand. Diese Methode wurde früher auch zur Darstellung des Natronhydrats im Grossen verwendet.

Neuerdings wird in England Natronhydrat durch Zusammenbringen von Natrium mit Wasser dargestellt. Man bringt auf den Boden einer tiefen Silberschale von etwa 20 Liter Capacität einen Tropfen destillirten Wassers, dazu ein Stück Natrium von 4—5 Centimeter Seitenlänge und bewegt die von aussen gekühlte Schale so, dass das Natrium möglichst abgekühlt wird, und keine Explosion entsteht, während man nach und nach frisches Wasser nachtropfen lässt und neues Natrium nachgiebt. Das Endproduct dieser Zersetzung ist ein dicker Brei von Natronhydrat, welcher getrocknet, dann bis zum Rothglühen erhitzt und geschmolzen wird. Man erhält auf diese Weise ein sehr reines Aetznatron.

Das Aetznatron wird jetzt gewöhnlich bei der Bereitung der Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren gewonnen. Dort resultirt nach dem Ausscheiden der Soda eine Mutterlauge, rothe Lauge genannt (siehe S. 471), welche neben Aetznatron noch eine Reihe von Verunreinigungen enthält: Schwefelnatrium, Schwefeleisen, schwefelsaures, kohlensaures und unterschwefligsaures Natron, Chlornatrium, Ferrocyannatrium etc.

Zur Erzielung einer an Aetznatron reicheren Lauge wird dem Ge-

misch von Glaubersalz, Kohle und Kalk eine grössere Quantität Kohle zugesetzt, als zur Darstellung der Soda allein genommen wird.

Die aus der Soda-Schmelze erhaltene Lauge wird auf das spec. Gewicht 1,5 concentrirt, die ausgeschiedene Soda herausgenommen und die Mutterlauge in eisernen Kesseln bis auf etwa 150° erhitzt. Man setzt alsdann nach E. KOPP auf 100 Thle. zu erzielenden Aetznatrons 3—4 Thle. Natronsalpeter zu, wodurch sowohl das Schwefelnatrium, als auch das in der Lauge enthaltene unterschwefligsaure und schwefligsaure Natron zu schwefelsaurem Natron oxydirt werden. Der Stickstoff des salpetersauren Natrons wird zum Theil als Ammoniak, zum Theil als freier Stickstoff abgeschieden nach der Gleichung:

$$2NaS + NaO, NO^5 + 4HO = 2(NaO, SO^3) + NaO, HO + NH^3$$

oder:

$$Na^2S + \left.\begin{matrix} NO^2 \\ Na \end{matrix}\right\} O + 2H^2O = \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + NaHO + NH^3$$

und der zweiten Gleichung:

$$5NaS + 4(NaO, NO^5) + 4HO = 5(NaO, SO^3) + 4(NaO, HO) + 4N$$

oder:

$$5Na^2S + 8\left.\begin{matrix} NO^2 \\ Na \end{matrix}\right\} O + 4H^2O = 5\left.\begin{matrix} SO^2 \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 8NaHO + 8N.$$

Ausserdem werden auch die in der Lauge enthaltenen Cyanverbindungen (Ferrocyannatrium) und das Schwefeleisen durch die Einwirkung salpetersauren Natrons zerstört. Letzteres wird in Eisenoxyd umgewandelt und setzt sich mit anderen Verunreinigungen zu Boden. Die klare Lauge wird abgezogen, auf das spec. Gewicht 1,9 concentrirt und in Cylinder oder viereckige Kästen aus Eisenblech gegossen, in welchen sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die früher häufig angewendete Methode von GOSSAGE ist jetzt ausser Gebrauch. Sie hat den grossen Nachtheil, dass das Aetznatron sehr eisen- und kochsalzhaltig wird. Die Oxydation wird dabei statt mit salpetersaurem Natron mit Chlorkalk ausgeführt.

Sehr wichtig ist dagegen die Ersetzung des salpetersauren Natrons als Oxydationsmittel durch atmosphärische Luft, welche entweder durch eine Luftpumpe oder vermittelst Wasserdampfs durch die Lauge gepresst wird. Ein derartiger in vielen englischen Fabriken eingeführter Oxydator besteht aus einem cylindrischen Kessel, über dessen Boden sich in geringer Entfernung ein Siebboden befindet. Der Raum zwischen Boden und Siebboden communicirt bei gefülltem Kessel durch ein in der Mitte des Siebbodens angebrachtes, in der Achse des Cylinders senkrecht aufsteigendes Rohr, das oben in einem Trichter endet. Der Kessel wird mit Rohlauge angefüllt und mittelst Dampf, welcher über

dem Trichter des Rohres aus einer Röhre ausströmt, Luft unter den Siebboden geblasen. Dampf und Luft treten durch den Siebboden in die Lauge, erwärmen und oxydiren dieselbe. Das Einblasen der Luft wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit Bleizuckerlösung keine Fällung von Schwefelblei mehr giebt.

Die Zahl der Vorschläge zur Darstellung von Aetznatron ist sehr gross. Es sollen in Folgendem nur die bemerkenswerthesten erwähnt werden. Mehrmals patentirt wurde das Verfahren der Bereitung von Aetznatron durch Zersetzen schwefelsauren Natrons in wässriger Lösung durch Aetzbaryt. Nach einem anderen Verfahren wird Kochsalz durch Kieselflusssäure zersetzt und das gebildete Kieselfluornatrium entweder als solches, oder nach dem Glühen als Fluornatrium mittelst Kalk in Aetznatron übergeführt. Wird das Kieselfluornatrium zur Ueberführung in Fluornatrium geglüht, so leitet man das dabei entstehende Fluorsilicium in Wasser und erhält so wieder Kieselflusssäure. Nach Jean erhält man durch Zusammenschmelzen von Flussspath, kohlensaurem Kalk, Glaubersalz und Kohle eine Schmelze, die beim Behandeln mit Wasser eine Lauge von Fluornatrium liefert. Letzteres kann durch Aetzkalk oder überhitzten Wasserdampf in Aetznatron übergeführt werden. Prückner schlägt vor, Glaubersalz mit Kohle zu glühen, das Schwefelnatrium auszulaugen und mit Kupferhammerschlag zu zersetzen, wobei Aetznatron und Schwefelkupfer entstehen (S. 482). Bachet macht den Vorschlag, Kochsalzlösung mit Bleioxyd zu behandeln, wodurch unlösliches Bleioxychlorid fällt und Natronhydrat in die Lösung geht. Ersteres wird durch Behandeln mit Kalkmilch wieder in Bleioxyd umgewandelt.

Der Gehalt des im Handel sich findenden Aetznatrons an Natronhydrat ist sehr variabel. Es enthält immer fremde Salze beigemischt und der Wassergehalt schwankt je nach dem Grad, bis zu welchem abgedampft wird, sehr beträchtlich.

Die folgenden Analysen von käuflichem Aetznatron sind von Tissandier:

französ. Aetznatron.

Aetznatron (Natronhydrat)	75,31	72,65	86,10
Kohlensaures Natron . .	5,58	9,82	3,69
Schwefelsaures Natron . .	3,41	2,00	2,60
Chlornatrium	11,32	12,22	3,90
Wasser	4,38	3,31	3,71
	100,00	100,00	100,00

englisches Aetznatron.

Aetznatron (Natronhydrat)	87,73	87,50	85,71
Kohlensaures Natron . .	3,45	3,68	5,48
Schwefelsaures Natron . .	1,00	1,32	2,10
Chlornatrium	7,23	6,82	5,60
Wasser	0,59	0,68	1,11
	100,00	100,00	100,00

Ausserdem enthält das Aetznatron des Handels häufig geringe Mengen von unterschwefligsaurem Natron, von kohlensaurem Kalk und anderen unlöslichen Beimengungen *.

3. Anwendung des Aetznatrons.

Das Aetznatron wird neuerdings hauptsächlich in den Seifensiedereien angewendet, wo es an Stelle der Soda benützt wird. Auch in Färbereien und Bleichereien wird es als Entfettungs- und Reinigungsmittel vielfach an Stelle der Soda in Anwendung gebracht. Es dient ferner als Mittel zur Reinigung der Carbolsäure, des Solaröls und Petroleums; zur Fabrikation der Oxalsäure, des Wasserglases und zu vielen Zwecken in den chemischen Laboratorien.

* Die Prüfung des Aetznatrons auf seine alkalimetrischen Grade siehe weiter unten unter Artikel »Alkalimetrie«.

Doppelt kohlensaures Natron.

1. Eigenschaften. 2 Darstellung. 3. Prüfung. 4. Anwendung.

1. Eigenschaften.

Das doppelt kohlensaure Natron oder Natrum bicarbonicum hat die Zusammensetzung

$$(NaO, CO^2 + CO^2, HO) = \left.\begin{matrix} CO \\ H.Na \end{matrix}\right\} O^2$$

und kommt im Handel meistens in Form von Krystallconglomeraten, aus kleinen Kryställchen bestehend vor. Trotzdem es seiner chemischen Zusammensetzung nach als ein saures Salz betrachtet werden muss, hat es einen schwach alkalischen Geschmack und wirkt auf rothes Lacmuspapier bläuend. An feuchter Luft giebt es nach und nach einen Theil seiner Kohlensäure ab. Rasch entweicht die Hälfte seiner Kohlensäure und das Wasser beim Erhitzen, während einfach kohlensaures Natron als Rückstand hinterbleibt. Im Wasser ist es nur schwer löslich: 100 Thle. Wasser lösen bei + 10° etwa 10 Thle., bei 40° 13,35 Thle. und bei 70° 16,69 Thle. des Salzes auf. Erhitzt man seine wässrige Lösung nur wenig über 70°, so entweicht ein Theil der Kohlensäure und anderthalbkohlensaures Natron bleibt in der Lösung. Es darf aus diesem Grunde eine wässrige Lösung des Salzes nie gekocht werden.

Das doppelt kohlensaure Natron ist ein Bestandtheil vieler Mineralwässer, namentlich der Säuerlinge.

2. Darstellung.

Das doppelt kohlensaure Natron wird allgemein durch Einwirkung von Kohlensäure auf einfach kohlensaures Natron dargestellt.

Apparat mit Verwendung der Kohlensäure von Säuerlingen. Das Wasser der Quelle wird in der Fig. 145 versinnlichten Weise gefasst. Die Kohlensäure steigt in die Höhe und gelangt unter die Glocke B, während das überschüssige Wasser durch ein seitliches Ueberlaufsrohr abfliesst. Aus der Glocke B nimmt die Kohlensäure ihren Weg durch das Rohr d in den Gasometer C, von wo aus es end-

lich durch das Rohr c in den eigentlichen Absorptionsapparat D geleitet wird. Dieser letztere besteht aus einer gemauerten Kammer, in welcher

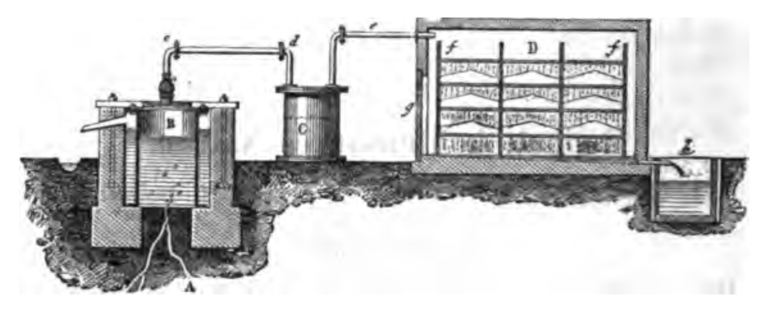


Fig 145.

auf einem Holzgestell hölzerne, mit einem leichten Gewebe überzogene Rahmen f f liegen. Das kohlensaure Natron wird auf diesen Rahmen in einer 6—8 Centimeter dicken Schicht ausgebreitet und ist so der Wirkung der Kohlensäure mit möglichst grosser Oberfläche ausgesetzt. Im Falle der Anwendung von krystallisirtem kohlensaurem Natron werden bei der Entstehung des doppelt kohlensauren Natrons 9 Aequivalente Wasser frei. Das freiwerdende Wasser löst kohlensaures Natron auf und tropft von den Rahmen ab, wesshalb über jedem dieser letzteren ein aus dünnen Brettern gebildetes Dach sich befindet, durch welches die abtropfende Flüssigkeit seitlich abgeleitet wird. Sie fliesst über den geneigten, cementirten Boden der Kammer in das mit Blei ausgeschlagene Reservoir h. Die in der ersten Kammer nicht absorbirte Kohlensäure wird in eine zweite, dritte u. s. w. Kammer geleitet. Die Füllung und Entleerung der Kammer geschieht durch eine seitliche Oeffnung, die während der Einwirkung der Kohlensäure durch die luftdicht verkittete Platte g verschlossen ist.

Das Trocknen des Salzes kann entweder in der Weise ausgeführt werden, dass man vollkommen trockene, auf circa 40° erwärmte Kohlensäure durch die Kammern hindurchleitet, oder in der Weise, dass man ein kleines Kohlenbecken in die Kammer stellt und darin so viel Kohlen verbrennt, dass die zur Austrocknung des Salzes nöthige Temperatur hergestellt wird. Bei dieser letzteren Art des Trocknens wird durch die beim Verbrennen erzeugte Kohlensäure der Carbonisirungsprozess unterstützt.

Weit häufiger wird das doppelt kohlensaure Natron mittelst künstlich bereiteter Kohlensäure dargestellt.

Fig. 146 ist ein Apparat abgebildet, welcher sich bei Anwendung künstlich zu bereitender Kohlensäure zur Darstellung des doppelt kohlen-

sauren Natrons eignet. Derselbe besteht aus dem eisernen mit Blei ausgeschlagenen Gasentwickler A, dem Waschgefäss G und den hölzernen

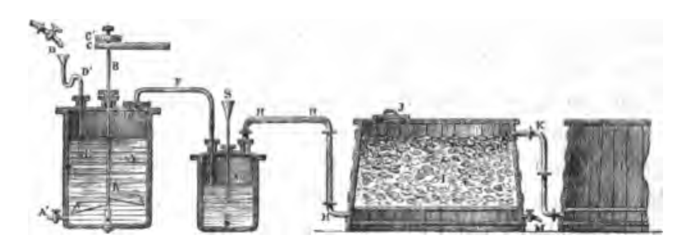


Fig. 146.

Absorptionsgefässen J und L. Das feingepulverte Rohmaterial, früher meist Magnesit, aus welchem die Kohlensäure entwickelt werden soll, wird mit Wasser in das Entwicklungsgefäss A gebracht und durch die Rührvorrichtung B, welche durch Aufziehen des Lederriemens auf Rolle C oder C′ in Bewegung resp. Ruhe versetzt wird, suspendirt erhalten. Durch Oeffnen des Hahns D kann man Schwefelsäure (von 51—54° B.) durch den Trichter D′ in das Entwicklungsgefäss leiten, wodurch die Kohlensäure entwickelt wird. Sie tritt durch das Rohr F in das halb mit Wasser angefüllte Waschgefäss G und aus diesem durch das Rohr H H H unter den durchlöcherten Boden des Absorptionsgefässes J. Das kohlensaure Natron, häufig, statt nur in Form von krystallisirtem, ein Gemisch von 1 Thl. krystallisirtem und 4 Thln. verwittertem Salz, liegt auf dem durchlöcherten Boden und absorbirt die dasselbe durchdringende Kohlensäure. Letztere tritt aus dem ersten Absorptionsgefäss durch K noch in ein zweites, von da noch in ein drittes. Die Füllung und Entleerung der Holzbottiche geschieht durch das Mannloch J. Auch hier wird durch die Umwandlung des krystallisirten kohlensauren in doppelt kohlensaures Natron Wasser frei, welches eine Lösung von kohlensaurem Natron bildet. Sie tropft durch den durchlöcherten Boden ab, sammelt sich unten im Bottich an und wird durch Hahn M abgelassen.

Von der Anwendung des Magnesits zur Entwicklung der Kohlensäure ist man meistens abgegangen, seit der Kieseritschlamm aus den Stassfurter Kalifabriken ein so billiges Rohmaterial zur Bereitung des Bittersalzes abgiebt. Man wendet jetzt meist kohlensauren Kalk in Form von Kalkstein, Kreide oder Marmor, auch Dolomit an, die man mittelst Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt. Verwendet man Dolomit (kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia) und Schwefelsäure, so kann das sich bildende Bittersalz dadurch vom schwefelsauren Kalk getrennt werden, dass man die nach dem Abdampfen sich ab-

scheidende Krystallmasse mit heissem Wasser auslaugt, worin sich das Bittersalz leicht, der schwefelsaure Kalk nur sehr schwer auflöst. Beim Abdampfen der Lauge erhält man dann Abscheidungen von Bittersalz. Auch Witherit (kohlensaurer Baryt) wird zur Entwicklung der Kohlensäure verwendet. Dabei werden zugleich Barytpräparate gewonnen.

Sehr gut zu diesem Zweck verwerthen lässt sich endlich die beim Kalkbrennen entweichende Kohlensäure, die in dem eigens construirten Kalkofen gefasst und weitergeleitet wird, sowie diejenige Kohlensäure, die bei den verschiedenen Gährungs- und Verbrennungsprozessen entsteht.

8. Prüfung des doppelt kohlensauren Natrons.

Zur Prüfung auf einfach kohlensaures Natron versetzt man die klare Lösung des Salzes mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia. Es darf, wenn das doppelt kohlensaure Natron frei von einfach kohlensaurem ist, keine Trübung oder Fällung entstehen. Auf Chlornatrium prüft man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Salzes mit salpetersaurer Silberoxyd-Lösung, auf schwefelsaures Natron die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum. In keinem Fall darf ein Niederschlag entstehen.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an reinem doppelt kohlensauren Salz treibt man durch Erhitzen so viel als möglich Kohlensäure aus und misst das Volumen derselben. Fig. 147 zeigt einen Apparat für diese Bestimmung. A ist ein am einen Ende zugeschmolzenes Glasrohr, in welches 5 Gramm des zu untersuchenden Salzes gebracht werden. In dem offenen Ende befestigt man mittelst eines gut schliessenden Korkes die zweifach gebogene Röhre C C C und stülpt über letztere ein graduirtes, etwa 1 Liter fassendes Glasrohr D, das in dem ebenfalls mit Wasser gefüllten Gefäss B steht. Auf dem Wasser in dem graduirten Glasrohr schwimmt etwas Oel, welches die Aufnahme der Kohlensäure durch das Wasser verhindert. Man erhitzt das doppelt kohlensaure Natron mittelst Gas- oder Spirituslampe, worauf die Kohlensäure entweicht und durch C C C in das Glasrohr D gelangt. Nachdem beim weiteren Erhitzen keine Gasentwicklung mehr stattfindet, stellt man das graduirte Rohr so auf, dass die Flüssigkeitsniveau's in D und B gleich sind und liest das Volumen des entwickelten Gases ab.

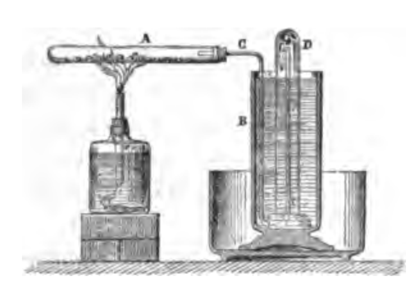


Fig. 147.

Hatte man es mit reinem einfach kohlensaurem Natron zu thun, so ist gar kein Gas in D. War das Salz dagegen anderthalb kohlensaures Natron, welches beim Erhitzen nur 1/3 seiner Kohlensäure abgiebt, so müssen 272 Kubikcentimeter entwickelt sein. Reines doppelt kohlensaures Natron würde 657 Kubikcentimeter Kohlensäure liefern. Aehnlich ist die Kohlensäurebestimmung mittelst des SCHAIBLER'schen Apparates. Auch nach WILL-FRESENIUS kann die Kohlensäure bestimmt werden *.

4. Anwendung.

Das doppelt kohlensaure Natron wird benützt zur Herstellung des chemisch reinen einfach kohlensauren Natrons, zur Bereitung eines alkalischen Bades von Gold oder Platin, aus welchem sich diese Metalle auf anderen Metallen in Form eines dünnen glänzenden Ueberzuges niederschlagen. Sehr beträchtlich ist die Anwendung des doppelt kohlensauren Natrons zur Herstellung moussirender Getränke. Das Brausepulver z. B. besteht aus einem Gemisch von 5 Thln. doppelt kohlensaurem Natron und 3 Thln. Weinsteinsäure. Soda-water oder Soda-Wasser wird bereitet, indem man in eine starke Flasche ein Gemisch von 7 Grms. doppelt kohlensaurem Natron und 7 Grms. Weinsteinsäure bringt, die Flasche zu 4/5 mit Wasser füllt, rasch zupfropft und umschüttelt. Die durch Einwirkung der Weinsteinsäure frei gemachte Kohlensäure löst sich in dem Wasser auf, welch' letzteres dadurch moussirend wird. Da bei diesem Verfahren das gebildete weinsteinsaure Natron in der Flüssigkeit gelöst bleibt und derselben einen unangenehmen Geschmack, sowie abführende Wirkung ertheilt, hat man Apparate construirt, bei welchen nur das Kohlensäure-Gas in das Wasser kommt. Der Apparat Fig. 148—151 ist von BRIET. In das aus sehr starkem Glas bestehende, überflochtene Gefäss A, Fig. 149, bringt man das Gemisch von 16,8 Grms. doppelt kohlensaurem Natron und 15 Grms. Weinsteinsäure, befestigt auf dessen Oeffnung das Rohr mit dem Deckel D, Fig. 150, verschraubt es auf ein 1 Liter fassendes, mit Wasser gefülltes Gefäss G, Fig. 151, und stülpt es wieder in seine ursprüngliche Stellung um (Fig. 148). Es tritt alsdann Wasser durch das Rohr D in das untere Gefäss A″ und die Weinsteinsäure kommt zur Wirkung auf das doppelt kohlensaure Natron. Die dadurch frei gemachte Kohlensäure dringt durch das feine Sieb D′, Fig. 150, in das obere Gefäss G′ und löst sich in dem Wasser desselben auf. Beim Oeffnen des Hahns, der an der tiefsten Stelle von G′ angebracht ist, strömt das

* Die alkalimetrische Probe siehe weiter unten unter Artikel »Alkalimetrie«.

nun moussirend gewordene Wasser aus. Ganz ähnlich ist der LIEBIG'sche Krug eingerichtet (siehe S. 368).

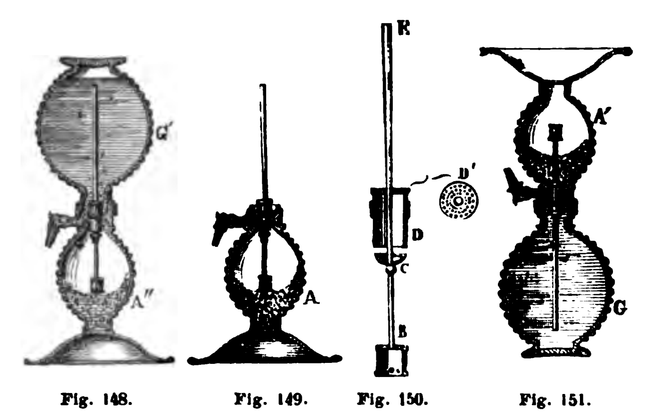


Fig. 148. Fig. 149. Fig. 150. Fig. 151.

Das doppelt kohlensaure Natron wird ferner noch verwendet zum Conserviren der Milch, dem Entsäuern des Bieres, bei der Bereitung des LIEBIG'schen Brodes, als Arzneimittel, statt Ammoniak und Seife beim Waschen von Wolle und Seide und zu vielen Zwecken in chemischen Laboratorien.

Chlorkalium.

1. Vorkommen der Kalisalze im Allgemeinen. 2. Eigenschaften und Zusammensetzung des Chlorkaliums. 3. Darstellung. 4. Prüfung. 5. Anwendung.

1. Vorkommen.

Die Kalisalze finden sich in weiter Verbreitung in allen drei Reichen der Natur. Im Mineralreich findet sich Chlorkalium als Sylvin in Form von grossen wohlausgebildeten Krystallen; ferner Chlorkalium in Doppelverbindung mit Chlormagnesium als Carnallit; schwefelsaures Kali im Alaunstein, Kainit, Schönit, Glaserit etc.; salpetersaures Kali als Salpeter in Form von Auswitterungen an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche; kieselsaures Kali als wesentlicher Bestandtheil einer grossen Zahl von Silicaten, wie z. B. Feldspath, Glimmer, Glaukonit, Phonolith, Kaolin etc. Chlorkalium und schwefelsaures Kali finden sich in vielen Salzsoolen, auch im Meerwasser in gelöster Form. Beim Verarbeiten dieser auf Kochsalz reichern sich die Kalisalze in den Mutterlaugen so stark an, dass sie sich in reiner Form ausscheiden lassen. Auch in fast allen terrestrischen Wassern kommen Chlorkalium und schwefelsaures Kali in gelöster Form vor, wenn auch nur in geringer Menge.

Im Pflanzenreich finden sich Kalisalze als wesentlicher Bestandtheil der verschiedensten Pflanzen. Das Kali ist darin hauptsächlich an Pflanzensäuren, sowie an Chlor, Phosphorsäure und Schwefelsäure gebunden und bleibt beim Verbrennen der Pflanzen als kohlensaures Kali, Chlorkalium, phosphorsaures und schwefelsaures Kali in der Asche. Auch kieselsaures Kali ist ein Bestandtheil fast sämmtlicher Pflanzenaschen.

Verhältnissmässig gering und unwichtig ist das Vorkommen der Kalisalze im Thierreich, worin sie sich meist in phosphorsaurer Verbindung finden.

Von höchster Bedeutung für die fabrikmässige Darstellung sämmtlicher Kalisalze ist die Entdeckung des Kalisalzlagers von Stassfurt und Leopoldshall geworden. Dieses Kalisalzlager liegt auf einem mäch-

tigen bis jetzt auf circa 700 Fuss erbohrten Lager von Steinsalz, und es zerfällt nach Bischof in drei Regionen:

1) Die direct über dem reinen Steinsalz liegende Polyhalitregion. Sie ist etwa 200 Fuss mächtig und besteht im Wesentlichen aus unreinem Steinsalz, welches mit Schnüren von Polyhalit durchzogen ist.

2) Die Kieseritregion, welche auf die vorhergehende folgt und ungefähr 180 Fuss mächtig ist. Sie besteht ebenfalls im Wesentlichen aus unreinem Steinsalz, zwischen welchem aber oft mehrere Fuss mächtige Bänke von Kieserit abgelagert sind.

3) Die Carnallitregion ist etwa 130—160 Fuss mächtig und besteht aus einem variablen Gemisch von Steinsalz, Magnesiasalzen und Kalisalzen. Unter letzteren findet sich vorwiegend vertreten der Carnallit, das für die Gewinnung des Chlorkaliums wichtigste Salz.

Die letztere Region ist es hauptsächlich, welche die sogenannten Abraumsalze enthält, das heisst diejenigen Salze, welche bei dem zuerst blos beabsichtigten Abbau des Steinsalzes als unbrauchbar beseitigt, abgeraumt wurden, jetzt aber auf Kalisalze verarbeitet werden.

Die wichtigsten Mineralien, welche sich über der eigentlichen Steinsalzschicht neben Steinsalz finden, sind:

In der Polyhalitregion:

Der Polyhalit, welchem die Formel:

$$2\,(CaO,SO^3) + MgO,SO^3 + KO,SO^3 + 2HO$$

oder:

$$2\left.\begin{matrix}SO^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Mg\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2H^2O$$

zukommt.

In der Kieseritregion:

Der Kieserit, von der Formel:

$$MgO,SO^3 + HO \text{ oder:}$$

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\Mg\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O.$$

In der Carnallitregion:

Der Carnallit

$$KCl + 2MgCl + 12HO \text{ oder:}$$

$$KCl + MgCl^2 + 6H^2O$$

mit 24—27 p.C. Chlorkalium, geringen Mengen Chlornatrium, schwefelsaurem Kalk und Spuren Eisenoxyd, Rubidium, Cäsium, Thallium und Brom. Er ist in reinem Zustande farblos, von grobkörnig krystallinischem Bruch, an feuchter Luft zerfliesslich. Der in den Abraumsalzen vorkommende Carnallit ist durch Eisenglimmer schichtenweise meist mehr oder weniger intensiv roth gefärbt.

Der Kainit

$$(MgCl + MgO,SO^3 + KO,SO^3) + 6HO$$

oder:

$$(MgCl^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Mg\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\} O^2) + 6H^2O.$$

Ein Theil des Magnesiums ist immer durch Calcium, ein Theil des Kaliums immer durch Natrium vertreten.

Der Sylvin, KCl, ist wahrscheinlich nur ein secundäres Product und dadurch entstanden, dass das Chlormagnesium des Carnallits durch Wasser aufgelöst und weggewaschen wurde.

Der Schönit

$$KO,SO^3 + MgO,SO^3 \text{ oder:}$$

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Mg\end{matrix}\right\} O^2$$

ist auf dem Kainit als Kruste häufig aufgelagert.

Ausser den angeführten Salzen finden sich in der Carnallitregion noch der Tachhydrit (Chlorcalcium und Chlormagnesium), der Boracit oder Stassfurtit (borsaure Magnesia und Chlormagnesium) und etwas Eisenglimmer.

Die aus dem Schacht geförderten, an die Fabriken abzuliefernden Abraumsalze bestehen nach Michels aus:

Carnallit	50—55 p.C.
Steinsalz	25—30 „
Kieserit und Kainit	10—15 „
Anhydrit, Thonschlamm etc. . .	15—0 „

Die 50—55 p.C. Carnallit entsprechen etwa 13—14 p.C. Chlorkalium.

Die Salze des Leopoldshaller Werkes zeigen durchschnittlich einen höheren Carnallitgehalt als die von Stassfurt. Die Chlorkaliummenge beträgt daselbst 15—17 p.C.

Die Kalisalze werden bergmännisch gewonnen. Der Abbau geschieht mittelst Firstenbetriebes von einer Abbausohle aus, die in Stassfurt in einer Tiefe von 1066 Fuss, in Leopoldshall (Anhalt) von 700 Fuss liegt. Die Förderung geschieht in Stassfurt durch einen grossen Schacht, durch welchen die Salze mittelst einer Fördermaschine auf denselben Wagen heraufgezogen werden, auf welchen sie durch die Querschächte auf die Fördervorrichtung gelangen. Ein zweiter kleinerer Schacht dient dazu, die Arbeiter in einem Fahrkorb hinein- und wieder herauszubefördern. Auch Leopoldshall hat zwei Schächte: einen grossen zum Fördern der Salze und einen kleineren, durch welchen die Arbeiter auf einer Fahrkunst hinein- und heraussteigen.

Die geförderten Salze werden entweder gleich gemahlen oder in Form von Blöcken und kleineren Stücken an die Fabriken abgeliefert. Die einzelnen Fabriken stehen mit den Schächten meist durch grössere Schienenstränge oder Nebenstränge in Verbindung, auf welchen die Salze in Lowry's oder kleineren Wagen aus Eisenblech, welche circa 10 Ctr. fassen, von dem Schacht in die Fabriken geschoben werden.

Der anhaltinische Schacht von Leopoldshall lieferte im Jahr 1869:

Carnallit in Stücken . .	1,981201 Ctr.	(Giebt 280356 Ctr. Chlorkalium von 80 p.C.)
Carnallit, gemahlen . .	121476 „	
Kainit in Stücken . .	53475 „	
Kainit, gemahlen . . .	273855 „	
Kainit-Abfälle	9950 „	
Kieserit	4309 „	
Boracit	34 „	
Fördersteinsalz . . .	39070 „	
Diverse Steinsalze (Vieh-, Gewerbe-, Krystallsalz etc.)	138328 „	

Der preussische Schacht von Stassfurt förderte im Jahr

	Abraumsalze	Steinsalz (incl. Krystallsalz)
1868 . . .	1,682100	1,343900 Ctr.
1869 . . .	2,188000	1,075000 „
1870 . . .	2,925000	911000 „

Der Steinsalzbetrieb musste im Jahr 1870 in Folge des Krieges eingeschränkt werden, sonst wäre die Förderung an Steinsalz eine weit bedeutendere gewesen.

Vor wenigen Jahren hat man bei Calusz in Galizien ein grosses Lager von Sylvin entdeckt, welcher jetzt ebenfalls bergmännisch gewonnen und durch eine Actienfabrik auf Kalisalze verarbeitet wird. Der Sylvin kommt daselbst an und für sich in sehr reiner Form vor; er ist aber eingelagert in einen sehr festen Salzthon, was die Gewinnung des reinen Chlorkaliums erschwert.

Auch Kainit findet sich nach v. Hauer in Calusz und zwar ist derselbe kalireicher als der in Leopoldshall vorkommende.

2. Eigenschaften und Zusammensetzung des Chlorkaliums.

Das Chlorkalium ist ein in Wasser leicht lösliches, in Würfeln krystallisirendes Salz, welches mit dem Kochsalz viele Aehnlichkeiten zeigt. Es ist von schärferem Geschmack als Kochsalz und kann nicht ohne Nachtheil in so grosser Menge wie dieses genossen werden. Beim

Erhitzen decrepitiren die Krystalle, später tritt Schmelzen ein und zuletzt verflüchtigt sich das Chlorkalium und zwar schon bei niedrigerer Temperatur als das Chlornatrium.

Das käufliche Chlorkalium ist immer unrein, es enthält meist nur zwischen 80 und 90 p.C. reines Chlorkalium und ausser diesem beträchtliche Mengen Kochsalz, variable Mengen schwefelsaures Salz, unlöslichen Rückstand, Wasser und, wenn es aus Schlempenkohle gewonnen ist, meist kohlensaure Alkalien.

Eine gute Sorte Chlorkalium hatte nach A. Frank folgende Zusammensetzung:

Chlorkalium	86,14	p.C.
Chlornatrium	10,94	„
Schwefelsaure Magnesia	0,24	„
Unlöslicher Rückstand	0,45	„
Wasser	4,29	„

Analysen Tissandier's des Chlorkaliums von Vorster und Grüneberg (I), von Rohée in Bordeaux (II) und von Lefevre in Corbehem (III) ergaben folgende Resultate:

	I	II	III	
Chlorkalium	79,80	93,52	75,01	p.C.
Schwefelsaures Kali	12,31	4,01	11,81	„
Kohlensaures Kali	1,00	0,61	3,28	„
Kohlensaures Natron	2,10	—	2,13	„
Unlöslicher Rückstand	0,32	0,28	0,90	„
Wasser	4,27	1,38	6,35	„

8. Darstellung des Chlorkaliums.

Das Chlorkalium des Handels wird in neuerer Zeit vorwiegend aus Carnallit gewonnen, nicht unbeträchtliche Mengen werden jedoch auch als Nebenproduct bei der Bereitung des Seesalzes in den Salzgärten, als Nebenproduct der Darstellung des Jods aus Seetangen, sowie der Fabrication der Pottasche aus Schlempenkohle erhalten. Die Gewinnung des Chlorkaliums aus dem mit Thon gemengten Sylvin in Calusz ist einstweilen noch nicht bedeutend, wird aber jedenfalls bald grössere Dimensionen annehmen. Geringe Mengen, namentlich reinen Chlorkaliums, werden auch jetzt noch aus Pottasche dargestellt.

Darstellung aus den Stassfurter Abraumsalzen. Das Chlorkalium wird in den Fabriken von Stassfurt und Leopoldshall nach verschiedenen Methoden gewonnen. Alle laufen darauf hinaus, dass man den Carnallit mit Wasser oder einer an Chlormagnesium armen

Lauge heiss auslaugt. Es lösen sich Chlormagnesium und Chlorkalium des Carnallits, beim Erkalten krystallisirt jedoch nur Chlorkalium und nicht Carnallit aus, weil dieser letztere überhaupt nur aus einer Lauge auskrystallisirt, welche einen grossen Ueberschuss an Chlormagnesium enthält. Verdampft man aber dann die Mutterlauge dieser ersten Krystallisation bis auf einen gewissen Grad, so krystallisirt in Folge der Anreicherung des Chlormagnesiums durch die erste Krystallisation bei der zweiten Krystallisation künstlicher Carnallit aus, welcher von der Mutterlauge getrennt, wieder gelöst und zur Krystallisation gebracht wird, wobei man dann ebenfalls Chlorkalium erhält.

Ein in Stassfurt und Leopoldshall vielfach angewandtes Verfahren ist in Folgendem beschrieben.

Zerkleinerung der Salze. Der vom Schacht bezogene Carnallit wird entweder auf kaffemühlenartigen Mühlen zu einem gröblichen Pulver gemahlen, oder mittelst eines Hammers zu circa faustgrossen Stücken zerschlagen.

Zum Mahlen der Salze hat man neuerdings in der Fabrik von A. Frank auch den sogenannten Desintegrator in Anwendung gebracht; doch sollen die alten gusseisernen kaffemühlenartigen Mühlen bessere Dienste leisten.

Lösen der Salze. Die zerkleinerten Salze werden mittelst Elevator oder Fahrstuhl in eine höhere Etage befördert, auf welcher sich die Lösekessel befinden.

Die Lösekessel sind aus Eisenblech zusammengenietet, haben cylindrische Form, einen Durchmesser von 6—10 Fuss, eine Tiefe von 8—10 Fuss und fassen 100—300 Centner Carnallit mit dem dazu gehörigen Wasser. Sie sind mit zwei Böden versehen, einem unteren massiven und darüber in einer Entfernung von etwa 1/2 Fuss, einem zweiten durchlöcherten Boden, auf welchem der Carnallit während der Operation des Lösens liegt. Der untere Boden ist nach der Mitte zu geneigt, so dass die in dem Kessel befindliche Lauge durch das daselbst angebrachte Ventil vollständig abfliessen kann. An dem Ventil ist eine Stange befestigt, welche über den Kessel hervorragt und mittelst welcher jenes geöffnet oder geschlossen werden kann. Ueber dem Ventil erhebt sich ein über das Flüssigkeitsniveau hervorragender eiserner durchlöcherter Cylinder, durch welchen die Entleerung der Lauge so bewirkt werden kann, dass keine gröberen Stücke ungelöster Salze mitgerissen werden. Ein Mannloch, direct über dem durchlöcherten Boden angebracht, dient zum Herausschaffen der ungelösten Rückstände. Die Erhitzung der Lösung geschieht mittelst direct eintretenden Dampfes aus einem mit kleinen Löchern versehenen Dampfrohr, welches

zwischen unterem und durchlöchertem Boden liegt. Aus zwei über den Kesseln angebrachten Hähnen kann nach Belieben Wasser oder Löslauge zugelassen werden.

Seitlich über den Lösekesseln befindet sich häufig ein Reservoir, welches zur Aufnahme der Decklauge und der Aufkochlauge (Lauge von der zweiten Behandlung des Carnallits mit Wasser) dient und in welchem diese Laugen vor der Verwendung zum Lösen frischen Carnallits mittelst Retourdampf vorgewärmt werden.

Unterhalb der Lösekessel sind grosse viereckige aus Eisenplatten zusammengenietete Kästen angebracht, die Absatzkästen. Sie dienen zur Aufnahme und Klärung der in den Lösekesseln bereiteten Lauge und müssen so gross sein, dass sie die Lösung eines Kessels und etwas mehr fassen können, weil nach mehreren Chargen ein Theil des Inhalts von dem abgesetzten Schlamm eingenommen wird. Damit die Lösung sich in den Absatzkästen nicht zu sehr abkühlt, sind sie ummauert oder mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben.

Zur Herstellung der Lösung lässt man heisse Aufkochlauge und Decklauge aus dem über dem Kessel aufgestellten Reservoir und Wasser in solchen Mengen in den Kessel laufen, dass das Gemisch 17—20° B. hat. Durch Einströmenlassen des Dampfes wird diese Lauge bis zum Kochen erhitzt und alsbald der Carnallit eingetragen. Dieser fällt direct aus dem Elevator durch eine Blechrinne in den Kessel und wird hier gelöst. Mit dem Zusetzen von Carnallit wird, indem man Sorge trägt, die Lauge stets kochend zu erhalten, so lange fortgefahren, bis die trübe Lösung 33½° B., oder die klare Lösung 33° B. zeigt. Sofort nachdem dieser Concentrationsgrad erreicht ist, wird das im Boden des Lösekessels angebrachte Ventil geöffnet, worauf die Lösung durch einen Canal in den Absatzkasten läuft.

Bei Kesseln, welche für circa 100 Centner Carnallit eingerichtet sind, dauert die Herstellung der Lösung etwa ¾ Stunden. Zu lange Dauer der Operation des Lösens ist ungünstig, weil dabei beträchtliche Quantitäten schwefelsaurer Salze gelöst werden, welche das Product verunreinigen. Aus diesem Grunde ist es praktischer, keine zu grossen Lösekessel anzuwenden.

Nach Ablaufen der Lauge bleiben in den Lösekesseln grosse Massen ungelöster Salze zurück, welche noch beträchtliche Mengen Chlorkalium enthalten. Dieselben werden desshalb ein zweites Mal mit Aufkochlauge resp. Decklauge und Wasser übergossen und zwar so weit, dass die Salze gerade noch in die Flüssigkeit eintauchen. Nachdem durch Einströmenlassen von Dampf wieder erhitzt wurde, lässt man die Lösung, Aufkochlauge genannt, in einen Absatzkasten laufen und

pumpt sie nach der Klärung in das Vorwärmerreservoir, aus welchem sie endlich zur Lösung von frischem Carnallit in den Lösekessel gelangt.

Die Rückstände*, welche nach dem Aufkochen des Carnallits in dem zweiten Lösekessel zurückbleiben, betragen circa 25 p.C. der Beschickung und bestehen aus Kieserit, Steinsalz, Anhydrit, Magnesia- und Kalisalzen (die Chlorkaliummenge beträgt circa 5 p.C.). Sie werden durch das geöffnete Mannloch des Lösekessels herausgeschaufelt und fallen in einen direct unter dem Lösekessel angebrachten Trichterkasten, in welchem sie mit Wasser überbraust werden. Dabei lösen sich Steinsalz, sowie die noch vorhandenen geringen Mengen Magnesia und Kalisalze, und der Kieserit zerfällt in Folge dieser Lösung in ein feines Pulver, welches mit der Lauge weggeschwemmt, durch Hinwegleiten über ein geneigtes feines Messingdrahtsieb von dem Anhydrit geschieden wird. Der feinere Kieserit läuft mit der Lauge durch die Maschen des Siebes, der Anhydrit, sowie noch nicht gelöste Steinsalzstückchen rutschen auf dem geneigten Sieb seitlich weg. In dem unter dem Sieb stehenden Klärkasten mit continuirlichem Abfluss setzt sich der Kieserit aus der ruhiger fliessenden Lauge ab; die leichteren Schlammtheile werden von derselben weiter in Laugengräben und durch diese in den Bodefluss abgeführt.

Der in dem Klärkasten abgesetzte Kieserit wird in Formen von Holz, zweckmässiger aus Blech, geschaufelt, welche entweder von viereckigem oder rundem Querschnitt und nach oben verjüngt sind. Die weiche Kieseritmasse erstarrt nach einigen Stunden in Folge der chemischen Bindung weiteren Krystallwassers und unter Erwärmung zu einem festen Stein, von welchem die Form vorher abgezogen wird, sobald es die Consistenz der Masse erlaubt. Die Steine werden von einem Gewicht von 30 Pfund bis 1 Centner angefertigt.

Der auf diese Weise gewonnene Kieserit enthält 60—66 p.C. schwefelsaure Magnesia, ist ausserdem verunreinigt mit circa 10 p.C. Anhydrit und einigen Procent Kochsalz. Der Rest besteht im Wesentlichen aus Wasser.

In den Stassfurter und Leopoldshaller Fabriken wird jedoch der Rückstand nicht immer auf Kieserit verarbeitet, vielmehr häufig nur auf Halden zusammengeworfen und einstweilen liegen gelassen. Es entstehen dadurch die Rückstandsberge, die allmälig zu sehr unangenehmen Nachbarn der betreffenden Etablissements heranwachsen. Schon

* Boracitstücke, welche in diesen Rückständen zerstreut sind, werden ausgelesen und direct verkauft.

aus diesem Grunde empfiehlt sich die Verarbeitung dieser Rückstände auf Kieserit, die, wenn sie bei einem Preise des Kieserits von nur 2 Sgr. pro Centner auch keinen Reingewinn abwirft, doch zum Mindesten die Kosten für die Beseitigung der Rückstände aufwiegt.

Die Verwendung des Kieserits beschränkt sich bis heute auf die Fabrication von Bittersalz, Appretur von Zeugen, zu welchem Behufe namentlich ein beträchtlicher Export des Stassfurter Kieserits nach England stattfindet.

Die Lösung des Rohsalzes, welche aus dem Kessel in den Absatzkasten geleitet wurde, ist nach etwa 3/4—1 Stunde so weit geklärt, dass sie zur Krystallisation gebracht werden kann. Der Schlamm, welcher sich dabei zu Boden gesetzt hat, besteht im Wesentlichen aus Kieserit, Anhydrit, Stein- und Kochsalz, Thon, etwas Eisenglimmer, Boracit und Kalisalzen. Er wird meist weggespült oder man lässt die Lauge länger als 3/4 Stunden darüber stehen, damit sie durch Abkühlung mehr Kalisalze ausscheidet und der Schlamm sich auf diese Weise so anreichert, dass er auf Düngesalz verarbeitet werden kann.

Krystallisation des Chlorkaliums. Die geklärte Lösung des Rohsalzes, welche sich in den Absatzkästen über dem abgesetzten Schlamm befindet, wird klar abgelassen und durch ein Rinnensystem nach den Krystallisirkästen geleitet.

Die Krystallisirkästen sind flache, 1½—2 Fuss hohe, viereckige Gefässe aus Eisenblech, deren Grösse sich nach dem Inhalt der Lösekessel richtet. Die Kühlung der Laugen verläuft dort je nach der Jahreszeit in 24—48 Stunden, nach welcher Zeit die Abkühlung auf die Aussentemperatur erfolgt und das Maximum von Salzen auskrystallisirt ist. Alsdann wird die Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Salz durch Ablassstutzen oder mittelst Heber herausgezogen und durch ein Rinnensystem nach den Laugenvorrichtungen geleitet. Das Chlorkalium, welches sich in Form von dicken, aus Krystallconglomeraten bestehenden Krusten an den Wandungen und auf dem Boden der Krystallisirkästen abgesetzt hat, bringt man nach Entfernung der Mutterlauge in kleine Wagen und führt es auf Schienenwegen zu den Deckgefässen.

Das Decken des Chlorkaliums hat den Zweck, die an den Salzkrystallen noch mechanisch anhaftende Mutterlauge in der Hauptsache zu entfernen, sowie dasselbe durch Auflösung von Kochsalz anzureichern. Die Deckgefässe sind aus Holz oder Eisen angefertigt und von verschiedener Form. In einiger Entfernung von deren Boden befindet sich ein zweiter durchlöcherter Boden, auf welchen das zu deckende Salz aufgegeben wird. Hier wird es dann mit so viel Wasser von oben her übergossen, dass es ganz in Lauge steht. Besser ist

es, damit das Salz mit dem Wasser möglichst gleichmässig in Berührung tritt, letzteres von unten her in das Deckgefäss treten zu lassen. Nach mehrstündigem ruhigem Stehen lässt man die Lauge durch ein Zapfloch unterhalb des Doppelbodens ab und wiederholt die Operation, wenn es sich um Gewinnung einer hochgrädigeren Waare als 80-procentige handelt, nochmals. Die Decklauge wird in einem Reservoir gesammelt, um vereinigt mit der Aufkochlauge zu Lösezwecken verwandt zu werden.

Das Salz aus den Deckgefässen wird zum weiteren Abtropfen auf einen hochliegenden durchlöcherten Holzboden geschlagen und hierauf in Calciniröfen oder anderweitigen Darrvorrichtungen getrocknet, gesiebt und in Säcke verpackt oder lose in den Handel gebracht.

Die nach der eben beschriebenen Methode dargestellte Waare enthält je nach der Anzahl der Decken 80—90 p.C. Chlorkalium, der Rest ist Chlornatrium und wird diese Waare hauptsächlich zur Salpeterfabrication und zu Düngezwecken verwendet.

Verarbeitung der Mutterlauge. Die aus den Krystallisirgefässen abgezogene Mutterlauge gelangt aus dem Sammelbassin in die Verdampfapparate, welche in den meisten Fabriken aus Pfannen aus Kesselblech mit W-förmigem Querschnitt (siehe Taf. X Fig. 7) bestehen, deren Länge zwischen 12 und 24 Fuss variirt.

Neuerdings wendet man mit besserem Erfolge Pfannen an, welche aus circa 5 Fuss hohen, 8—12 Fuss breiten uud 24—36 Fuss langen Kästen bestehen, welche der Länge nach mehrere, in der Regel drei Flammenröhren nach Art der Dampfkesselflammenröhren eingefügt enthalten, durch deren mittelstes die Flamme zuerst geführt wird, um getheilt durch die seitlichen Röhren nach dem Fuchs, oder auch nochmals an den Längsseiten der Pfanne entlang geführt zu werden.

Die Lauge, die mit einer Concentration von 30—31° B. in die Pfanne gelangt, wird hier bis zu 35° B. eingedampft. Hiebei scheiden sich Kochsalz und schwefelsaure Salze, das sogenannte Bühnensalz, ab, welches in einigen Fabriken als Düngesalz Verwendung findet, indem es calcinirt 15—18 p.C. schwefelsaures Kali enthält. In anderen Fabriken dient dasselbe zur Herstellung von Viehsalz, zu welchem Zwecke es denaturirt wird. Wieder andere Fabriken geben dasselbe verloren. Das Bühnensalz hat folgende Zusammensetzung:

Chlornatrium	60—80	p.C.
Schwefelsaures Kali	9—12	„
Schwefelsaure Magnesia . . .	6—8	„
Chlormagnesium	4—6	„
Wasser	6—7	„

Die über dem Bühnensalz stehende klare Lauge wird aus den Verdampfpfannen in Krystallisirkästen von derselben Form und Grösse wie die oben beschriebenen gegeben und darin erkalten gelassen. Die Lauge scheidet dabei in Folge des hohen Chlormagnesiumgehaltes künstlichen Carnallit, von derselben Zusammensetzung wie der natürliche, aus. Die Mutterlauge davon, die sogenannte Endlauge, zeigt 34° B. und wird in den meisten Fabriken verloren gegeben, in einigen dagegen auf Chlormagnesium eingedampft oder theilweise zum Lösen des Carnallits verwendet.

In der Fabrik von A. Frank wird die Endlauge auf Brom (siehe S. 344) verarbeitet.

Verarbeitung des künstlichen Carnallits auf Chlorkalium. Der von der Mutterlauge möglichst befreite künstliche Carnallit wird in den oben beschriebenen Lösekesseln in Wasser mittelst Dampf auf 32° B. gelöst und wie das erste Product in Kühlgefässen zur Krystallisation gebracht. Es scheidet sich dann eine Krystallisation ab, welche meist schon nach einmaliger Decke ein 95-procentiges Chlorkalium liefert. Trocknen und Verpacken geschieht auf dieselbe Weise wie bei dem ersten Product.

In dem grössten Etablissement für Verarbeitung des Carnallits in Stassfurt, der englischen Fabrik von Leisler und Townsend, ist ein von dem eben beschriebenen wesentlich abweichendes Verfahren zur Gewinnung des Chlorkaliums in Anwendung. Das Lösen geschieht in grossen circa 10 Fuss weiten und 12—14 Fuss tiefen Lösegefässen, welche aus starken Eisenplatten zusammengenietet sind, keinen Doppelboden haben, dagegen mit einem möglichst hermetisch schliessenden, ebenfalls eisernen Deckel versehen sind. Der ganze Kessel ist zum Zusammenhalten der Wärme mit einer Holzverkleidung umgeben. Eine mechanische Rührvorrichtung, die sich in dem Kessel befindet, hat den Zweck durch Umrühren das Lösen des Carnallits zu beschleunigen. An derselben Welle, an welcher die Rührer befestigt sind, befinden sich in geringer Entfernung vom Boden starke eiserne Arme, an welchen mittelst Scharnieren im Ganzen 8 Eisenplatten von je 4 Centner Gewicht so befestigt sind, dass sie bei der Bewegung des Rührwerkes auf dem Boden des Lösekessels geschleift werden. Diese Vorrichtung hat den Zweck, die Salze, welche in Form von sehr grossen Stücken in den Lösekessel kommen, zu zerkleinern, also die Operation des Mahlens zu umgehen. Derartige Lösekessel befinden sich in der Fabrik vier, jeder für 600 Centner Carnallit pro Charge.

Die Salze werden in heissem Wasser und Aufkochlauge* gelöst,

* Ob auch Chlormagnesiumlauge, sogenannte Endlauge, zum Lösen ver-

eine Operation, die etwa 1½ Stunden in Anspruch nimmt; man lässt dann kurze Zeit absitzen, decantirt die klare Lauge mittelst einer im Kessel befestigten Hebervorrichtung und leitet sie direct in die Krystallisirgefässe. Die zurückgebliebene unklare Lauge lässt man so weit in Absatzkästen ablaufen, dass noch etwa 2 Fuss Schlamm im Kessel bleiben. Nachdem sich dieselbe in den Absatzkästen geklärt hat, wird sie ebenfalls zur Krystallisation gebracht. Der in dem Lösekessel bleibende Schlamm wird nochmals mit heissem Wasser behandelt und die erhaltene verdünnte Lauge, die Aufkochlauge, zum Lösen von frischem Carnallit verwendet. Der zuletzt resultirende Schlamm, sowie der Schlamm aus den Absatzkästen wird calcinirt und liefert dabei eine Masse, die 20—30 p.C. Kalisalz enthält und als Düngesalz Verwendung findet.

Die Krystallisirgefässe der englischen Fabrik sind von grösseren Dimensionen, namentlich viel tiefer, als in allen übrigen Fabriken von Stassfurt und Leopoldshall, auch sind sie von mehr länglicher Gestalt; ihre Tiefe beträgt circa 5 Fuss, ihre Breite circa 8—10 Fuss, ihre Länge circa 20 Fuss. In denselben sind Rührwerke angebracht, welche die Lauge während ihrer Abkühlung und Krystallisation in fortwährender Bewegung erhalten, wodurch ein reineres Salz erzielt wird. Entleeren der Mutterlauge und Herausnehmen des Chlorkaliums geschieht auf dieselbe Weise wie bei dem oben beschriebenen Verfahren. Zur Trennung der Mutterlauge von dem festen Chlorkalium wird letzteres in Centrifugen geschleudert, wobei ein Salz von nur 7 p.C. Wassergehalt und nach Abzug dieses letzteren, von 97 p.C. Chlorkaliumgehalt erhalten wird; im Ganzen (incl. Wasser) also circa 90-procentige Waare.

Die Abdampfvorrichtungen sind von wesentlich anderer Construction als diejenigen der übrigen Fabriken. Es wird nicht über directem Feuer, sondern mittelst überhitztem Wasserdampf verdampft. Der Apparat besteht aus einem grossen eisernen Kessel von circa 8 Fuss Durchmesser und eben solcher Tiefe; der Kessel ist oben mittelst Deckel verschlossen, in welchem sich ein hölzerner Dampfschlauch befindet, der die Wasserdämpfe in die Luft führt. Die Erhitzung geschieht mittelst eines Dampfrohrs, welches durch den Deckel bis auf den Boden des Kessels geht und hier in einer horizontalen Schlange endigt. Das Ende dieser Dampfschlange ist wieder nach aufwärts gebogen und führt die Dämpfe in einen Condensator. Die Spannung der Dämpfe in dem Schlangenrohr beträgt circa 4 Atmosphären, also ungefähr 52 Pfund.

---

wendet wird, konnte ich nicht mit Sicherheit ermitteln, ist mir aber nach dem Gesehenen wahrscheinlich. E.

Um zu verhindern, dass sich die während des Verdampfens ausscheidenden Salze auf der Dampfschlange festsetzen, sowie um die Verdampfung zu beschleunigen ist ein Rührwerk angebracht, durch welches die Lauge während des Verdampfens fortwährend in Bewegung erhalten wird.

Aus dem Abdampfkessel fliesst die Lauge durch einen am tiefsten Theil desselben angebrachten Hahn durch die Absatzkästen in die Krystallisirgefässe. Die Absatzkästen sind von länglicher Form, etwa 4 Fuss hoch, ebenso breit und circa 6—8 Fuss lang. In einer Entfernung von etwa $^2/_3$ Fuss von der vorderen Längswand befindet sich eine senkrechte Zwischenwand, die ebenfalls durch die ganze Länge des Kastens hindurchgeht, denselben also in zwei ungleiche Hälften theilt. Die Höhe dieser Zwischenwand ist um ungefähr $^1/_2$ Fuss geringer als die der Seitenwandungen. Lässt man desshalb die verdampfte Lauge in die grössere Hälfte des Kastens treten, so tritt sie, nachdem diese angefüllt ist, über die Zwischenwand in die zweite kleinere Hälfte und aus dieser durch ein unten angebrachtes Abflussrohr in die Krystallisirgefässe. Beim langsamen Hindurchgehen der Lauge setzen sich die während des Verdampfens ausgeschiedenen Salze, fast nur aus Kochsalz bestehend, auf dem Boden der grösseren Seite des Kastens ab, während die klare Lauge von oben abfliesst, um schliesslich in den Krystallisirgefässen zu erkalten, wobei sich der künstliche Carnallit ausscheidet. Letzterer wird dann nach derselben Methode durch Wiederauflösen und Krystallisiren auf Chlorkalium verarbeitet, wie oben bei dem gewöhnlichen Verfahren beschrieben wurde. Das dabei erhaltene Chlorkalium enthält nur 5—7 p.C. Wasser, ist im Uebrigen fast ganz rein.

In der grossen Fabrik von Ziervogel und Tuchen in Leopoldshall wird wieder nach einem anderen Verfahren gearbeitet. Der Carnallit wird in Endlauge, welche wesentlich Chlormagnesium enthält, heiss gelöst und die Lauge zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirt dann künstlicher Carnallit aus, welcher nach Umlösen und Krystallisiren gleich ein sehr reines Chlorkalium liefert.

Die Gewinnung des Chlorkaliums aus den Mutterlaugen des aus dem Meerwasser gewonnenen Kochsalzes hat trotz des enormen Aufschwungs der Stassfurter Kalisalzfabrikation immerhin noch grossartige Dimensionen. Nach Rohart producirt Frankreich allein in Form der in den Seesalinen gewonnenen Kalisalze, darunter vorwiegend Chlorkalium, jährlich 13,932000 Kilogramm Kali. Die Gewinnung dieser Salze wird hauptsächlich betrieben auf der Insel Camiarque und in Alais am mittelländischen Meer. Die Art und Weise der Gewinnung ist weiter oben bei der Darstellung des Kochsalzes aus Meerwasser (S. 427—429) beschrieben.

Aus den Laugen der Aschen der Seetange zur Verarbeitung auf Jod werden ebenfalls nicht unbeträchtliche Mengen Chlorkalium als Nebenproduct gewonnen nach einem Verfahren, welches bei der Jodgewinnung (S. 334) beschrieben ist. In Frankreich werden hiebei jährlich etwa 509000 Kilogramm Chlorkalium gewonnen.

Chlorkalium wird ferner gewonnen als Nebenproduct bei der Bereitung der Pottasche aus Pflanzenasche, sowie aus Schlempenkohle *.

Ganz unbedeutend sind die Mengen des Chlorkaliums, welche aus Pflanzenasche oder Pottasche fabricirt werden. Nur chemisch reines Chlorkalium wird noch zuweilen durch Behandlung von reinem kohlensaurem Kali mit Salzsäure für die chemischen Laboratorien dargestellt.

4. Prüfung des Chlorkaliums.

Zur Prüfung des Chlorkaliums auf seinen Kaligehalt bringt man 5 Gramm desselben in ein 200 Kubikcentimeter fassendes Kölbchen, löst unter Umschütteln in Wasser, verdünnt bis zur Marke und schüttelt nochmals um. Von der Lösung bringt man mittelst einer Pipette 10 Kubikcentimeter (= 0,25 Grms. fester Substanz) in eine kleine Porzellanschale, setzt einen Ueberschuss von Platinchlorid zu, damit auch das anwesende Chlornatrium in die Platinverbindung umgewandelt wird und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Um den letzten Rest der Salzsäure zu verjagen nimmt man noch einmal mit wenig Wasser auf und verdampft wieder zur Trockne. Der trockne Rückstand wird mit wasserhaltigem Weingeist (bei 80-procentiger Waare mit 70-procentigem, bei 90-procentiger mit 90-procentigem Weingeist) versetzt, umgerührt, auf ein getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, mit 90-procentigem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat farblos erscheint, bei 100° getrocknet und schliesslich gewogen. Aus dem Gewicht des Niederschlages ($KCl, PtCl^2$ oder K^2PtCl^6) lässt sich die Menge des Chlorkaliums berechnen.

Enthält das zu untersuchende Chlorkalium beträchtlichere Mengen schwefelsaures Kali, so führt man letzteres durch vorsichtiges Zutröpfeln von Chlorbariumlösung zu der wässerigen Lösung des Salzes in dem 200 Kubikcentimeter-Kölbchen in Chlorkalium über, verdünnt zur Marke, lässt klar absitzen, nimmt 10 Kubikcentimeter mittelst Pipette heraus und bestimmt darin den Kaligehalt nach der oben beschriebenen Methode. Soll die Analyse ganz genau werden, so muss man so viel Wasser über die Marke des Kölbchens zusetzen, als dem Volumen

* Siehe unter Artikel »Pottasche«.

des ausgefällten schwefelsauren Baryts entspricht. Dasselbe lässt sich aus der Menge des zugesetzten Chlorbariums mit Hülfe des specifischen Gewichts des schwefelsauren Baryts berechnen.

5. Anwendung des Chlorkaliums.

Grosse Massen Chlorkalium werden in neuester Zeit zur Darstellung des Kalisalpeters aus Natronsalpeter, sowie als Düngemittel und zur Bereitung von Düngesalzen verwendet. Ausserdem verwendet man noch Chlorkalium zur Darstellung von schwefelsaurem Kali und Pottasche, von chlorsaurem Kali und indirect auch von anderen Kalisalzen.

Schwefelsaures Kali.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften. 2. Gewinnung, Calciniren des Kainits. 3. Anwendung.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die Schwefelsäure bildet zwei Verbindungen mit Kali, das einfach schwefelsaure Kali

$$KO, SO^3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} SO^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

und das saure schwefelsaure Kali

$$(KO, SO^3 + SO^3, HO) \text{ oder } \left.\begin{matrix} SO^2 \\ K.H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Von diesen beiden ist das erstere, das einfach schwefelsaure Kali, das wichtigste.

Es bildet farblose, harte, säulenförmige Krystalle des hexagonalen Krystallsystems, löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, gar nicht in Alkohol; ja man kann aus einer wässerigen Lösung des schwefelsauren Kali's letzteres durch Zusatz von Alkohol vollständig ausfällen. In chemischer Beziehung zeichnet es sich aus durch die Leichtigkeit, mit der es mit anderen schwefelsauren Salzen meist schön krystallisirende Doppelsalze bildet. Einige dieser Doppelverbindungen kommen fertig gebildet in der Natur vor. Der in Stassfurt sich findende Polyhalyt, ferner der Kainit und der Schönit sind solche Doppelsalze. Künstlich lassen sich fast aus allen löslichen schwefelsauren Salzen mit schwefelsaurem Kali Doppelverbindungen darstellen.

Das saure schwefelsaure Kali, welches beim Zusammenschmelzen von 1 Molekül Schwefelsäure mit 1 Molekül einfach schwefelsaurem Kali erhalten wird, ist in Wasser sehr leicht löslich. Es giebt beim starken Erhitzen die Hälfte seiner Schwefelsäure ab und da diese bei der hohen Temperatur ihres Freiwerdens sehr energisch wirkt, benützt man das saure schwefelsaure Kali zum Aufschliessen von Mineralien, welche nur sehr schwer in Lösung gebracht werden können, ferner zum Reinigen der Platingegenstände von Verunreinigungen, welche sonst auf keine Weise wegzubringen sind.

2. Gewinnung.

Gewinnung aus Chlorkalium und Schwefelsäure. Die Darstellung des schwefelsauren Kali's aus Chlorkalium und Schwefelsäure hat in neuester Zeit, namentlich in England, grössere Dimensionen angenommen. Die Methode ist ziemlich genau dieselbe, wie die der Darstellung des schwefelsauren Natron's bei dem LEBLANC'schen Verfahren der Sodabereitung; das Chlorkalium wird in sogenannten Sulfatöfen mit Schwefelsäure übergossen, das entstehende Sulfat calcinirt und die entwickelte Salzsäure in Condensationsapparate geleitet. Gewöhnlich wird dann das sogenannte Kali-Sulfat ebenfalls nach dem LEBLANC'schen Verfahren in kohlensaures Kali umgewandelt.

Darstellung aus Chlorkalium und künstlichem Schönit nach GRÜNEBERG. Nach dieser Methode der Darstellung des schwefelsauren Kali's wird zuerst künstlicher Schönit dargestellt und aus diesem durch Behandlung mit Chlorkalium das schwefelsaure Kali gewonnen.

Zur Darstellung des künstlichen Schönits wird Chlorkalium zu gleicher Zeit mit Kieserit in heissem Wasser gelöst, wobei die folgende Umsetzung eintritt:

$$3\,KCl + 4\,(MgO,SO^4) = 2\,\underset{\text{Schönit.}}{(MgO,SO^3 + KO,SO^3)} + \underset{\text{Carnallit.}}{(KCl + 2\,MgCl)}.$$

oder

$$3\,KCl + 2\left.\begin{matrix}SO^2\\Mg\end{matrix}\right\}O^2 = \left(\left.\begin{matrix}SO^2\\Mg\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + (KCl + MgCl^2).$$

Aus der erhaltenen Lauge erhält man durch fractionirte Krystallisation den Schönit und den Carnallit getrennt. 2 Moleküle Schönit werden alsdann in heissem Wasser zu einer Lösung von 37° B. gelöst und mit dieser Lösung werden 3 Moleküle feingesiebten Chlorkaliums übergossen und so lange damit stehen gelassen, bis die Temperatur gegen 40° gesunken ist. Dann ist die Hauptmenge des Chlorkaliums in schwefelsaures Kali umgewandelt nach der Gleichung:

$$3\,KCl + 2\,\underset{\text{Schönit.}}{(MgO,SO^3 + KO,SO^3)} = 4\,KO,SO^3 + \underset{\text{Carnallit.}}{(KCl + 2\,MgCl)}$$

oder

$$3\,KCl + \left(\left.\begin{matrix}SO^2\\Mg\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right) = 2\left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + (KCl + MgCl^2).$$

Die abgegossene Lauge liefert beim weiteren Abkühlen eine Krystallisation von schwefelsaurem Kali, beim weiteren Concentriren zuerst Schönit, dann Carnallit. Das gewonnene schwefelsaure Kali wird zur Befreiung von Mutterlauge gedekt und in der Centirfuge ausgeschleudert und soll dann sehr rein (95 procentig) sein.

In neuester Zeit behandelt GRÜNEBERG den Schönit in einem Lösegefäss mit kalter Chlorkaliumlauge von 21° B. in der Weise, dass er ersteren mehrmals mit der Chlorkaliumlauge übergiesst und diese jedesmal wieder abzieht, bis das Chlorkalium in schwefelsaures Kali umgewandelt ist. In der Lauge befindet sich hauptsächlich Carnallit, Schönit und Chlorkalium, welche noch durch Eindampfen und fractionirte Krystallisation gewonnen werden.

Das schwefelsaure Kali wird ferner in sehr beträchtlicher Menge gewonnen als Nebenproduct bei verschiedenen Salzdarstellungen: bei der Verarbeitung der Mutterlaugen von der Seesalzgewinnung (S. 427 und 429), der Jodlaugen auf Jod (S. 334), der Mutterlaugen der Salzsoolen, bei der Darstellung der Pottasche aus Pflanzenaschen, bei der Gewinnung der Salpetersäure aus Kalisalpeter und Schwefelsäure (S. 354 und 360) etc.

Auch aus dem Kainit wird neuester Zeit schwefelsaures Kali dargestellt. Derselbe wird mit Wasser behandelt und zerfällt dabei in Chlormagnesium und Schönit, welch letzterer auskrystallisirt und nach einem der oben angegebenen Verfahren auf schwefelsaures Kali verarbeitet wird.

Der in den Abraumsalzen des Leopoldshaller Schachtes in grosser Menge sich findende Kainit, der in rohem Zustande aus ca. 30 p.C. Steinsalz, 23—25 p.C. schwefelsaurem Kali, 15—20 p.C. schwefelsaurer Magnesia, 13 p.C. Chlormagnesium, dem Rest Wasser besteht, wird neuerdings in grossen Flammöfen calcinirt, wodurch er in eine theils gesinterte, theils geschmolzene Masse übergeht, die gemahlen und als Düngesalz in den Handel gebracht wird. Bei dem Calciniren entweicht Wasser mit geringen Mengen Salzsäure.

3. Anwendung.

Das schwefelsaure Kali wird hauptsächlich in Form verschiedener Düngsalze in Anwendung gebracht; auch die Alaun- und Glasfabrication absorbirt nicht unbeträchtliche Mengen des Salzes. Neuerdings stellt man daraus auch Pottasche nach dem LEBLANC'schen Verfahren dar. Geringe Mengen werden in saures schwefelsaures Kali übergeführt oder werden in chemischen Laboratorien verwandt.

Salpetersaures Kali, Salpeter.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen. 3. Zusammensetzung und Eigenschaften. 4. Gewinnung. 5. Prüfung. 6. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Es ist mit ziemlicher Bestimmtheit nachgewiesen, dass das Salz, welches bei den Griechen und Römern nitrum genannt wurde, nicht, wie man früher annahm, Salpeter, vielmehr kohlensaures Natron war, so dass sich die Kenntniss des Salpeters erst aus späterer Zeit datirt. Im 8. Jahrhundert erwähnt GIBES ein Salz „salpetrae", welches mit Wahrscheinlichkeit gewöhnlicher Salpeter war, auch MAGNUS GRÄCUS, von welchem die erste Vorschrift für Bereitung des Schiesspulvers stammt, muss den Salpeter gekannt haben. Später wird er von ALBERTUS MAGNUS, ROGER BACO und RAIMUND LULL im 13. und 14. Jahrhundert meist unter der Benennung nitrum erwähnt. BOYLE war der erste, welcher im Jahr 1667 aussprach, dass der Salpeter fixes Alkali und Salpetersäure enthalten müsse.

2. Vorkommen.

Der Salpeter findet sich in der Natur fertig gebildet häufig in Form von Auswitterungen. So in Indien auf dem Gebiet des Ganges und auf Ceylon, auch in Peru, Chili, in Aegypten, Persien und in Ungarn. Er stellt meist dünne Krusten von bis 1 Centimeter Dicke dar, welche sich durch Auswitterung nach beendigter Regenzeit auf dem Boden bilden und abgenommen werden können. An anderen Orten findet er sich mehrere Fuss tief unter der Erdoberfläche in mehr oder weniger dicken Lagen und mit Erde gemengt als sogenannte Salpetererde, welche ausgegraben und auf Salpeter verarbeitet wird. Auch in Höhlen kommt der Salpeter gemischt mit andern Gesteinen vor; namentlich auf Ceylon, in Kentuky in Nordamerika, in Apulien in Neapel. In Deutschland findet sich Salpeter in geringer Menge im bunten Sandstein bei Göttingen, in Tuffkalkhöhlen bei Würzburg; in Frankreich in der Kreide von Roche-Guyon, Angouleme etc.; in Portugal bei Lissabon; in Russland in der Ukraine.

3. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Der reine Salpeter ist salpetersaures Kali: $KO,NO^5 = \left.\begin{matrix} NO^2 \\ K \end{matrix}\right\} O$ und wird häufig auch prismatischer Salpeter oder Kalisalpeter genannt zum Unterschied vom cubischen Salpeter oder Chilisalpeter, welcher aus salpetersaurem Natron besteht. Der Kalisalpeter krystallisirt in Form von langen sechsseitigen säulenförmigen Krystallen des rhombischen Systems. Die Krystalle umschliessen in Folge von Zwillingsbildungen häufig hohle Räume, welche mit Mutterlauge angefüllt sind, eine Ursache von Verunreinigung des Salpeters. Er hat einen stark salzigen, kühlenden Geschmack und schmilzt beim Erhitzen zu einer leichtflüssigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen giebt er Sauerstoff ab und es hinterbleibt salpetrigsaures Kali. Beim sehr heftigen Erhitzen wird auch dieses salpetrigsaure Kali zerstört, es entweicht Stickstoff und Sauerstoff, und ein Gemisch von Kali und Kaliumsuperoxyd bleibt zurück. Die Löslichkeit in Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gering, steigt aber mit Erhöhung der Temperatur ungemein rasch. Nach Gay-Lusac lösen 100 Theile Wasser bei:

0° C	 13,32	Gew.-Thl.
11,67	 22,23	„
24,94	 38,40	„
45,10	 74,66	„
65,45	 125,42	„
97,66	 236,45	„

Die folgende Zusammenstellung enthält nach Gerlach die Procente Salpeter, welche in einer Salpeterlösung von 15° C. bei verschiedenen specifischen Gewichten derselben enthalten sind. Man kann sich ihrer zur Bestimmung des Salpeters in wässrigen Lösungen bedienen.

spec. Gew.	p.C. Salpeter.	spec. Gew.	p.C. Salpeter.
1,00641	1	1,07905	12
1,01283	2	1,08595	13
1,01924	3	1,09286	14
1,02566	4	1,09977	15
1,03207	5	1,10701	16
1,03870	6	1,11426	17
1,04534	7	1,12150	18
1,05197	8	1,12875	19
1,05861	9	1,13599	20
1,06524	10	1,14361	21
1,07215	11	1,14427	21,074

Der Salpeter hat, mit andern Stoffen erhitzt, sehr energisch oxyrende Wirkung; Kohle verbrennt zu Kohlensäure, Schwefel zu Schwefelsäure, die Metalle oxydiren sich zu Metalloxyden etc.

4. Gewinnung.

Der Salpeter wird jetzt häuptsächlich auf drei Arten gewonnen; durch Auslaugen des natürlich vorkommenden, mittelst der Salpeterplantagen und durch Zersetzung des Natronsalpeters mit Chlorkalium.

Gewinnung des Salpeters aus dem natürlich vorkommenden. Das Verfahren, nach welchem der aus dem Boden herausgewitterte oder noch darin vertheilte Salpeter auf Salpeter verarbeitet wird, ist an den verschiedenen Orten seines Vorkommens verschieden. In Calcutta wird die ausgegrabene Salpetererde zuerst auf grosse Haufen gewoffen und so längere Zeit unter öfterem Umsetzen an freier Luft liegen gelassen, zur Zeit des Regens durch einen Schuppen geschützt, dann in Macerirgefässe eingetreten, mit Wasser übergossen einige Stunden stehen gelassen, dann die Lauge abgezogen und nach Klärung in grossen Bassins in Siedekesseln so weit eingedampft, dass sich eine Haut von ausgeschiedenem Salpeter bildet. Die eingedampfte Lauge wird abgezogen und auf flachen Krystallisirgefässen erkalten gelassen, wobei sich eine reichliche Krystallisation von rohem Salpeter bildet.

Ganz ähnlich ist die Salpetergewinnung im übrigen Ostindien, in Aegyten, Persien und Südamerica.

Auf Ceylon findet sich der Salpeter auf grossen Höhlen in einem Gestein, das im Wesentlichen aus Dolomit, vermengt mit Feldspath, Quarz und Glimmer besteht. Die Gewinnung des Salpeters wird hier in der Weise ausgeführt, dass von den Wandungen der Höhle ganze Stücke des Gesteins losgebrochen, zerkleinert und, gemischt mit Holzasche, ausgelaugt werden. Durch Eindampfen der erhaltenen Lösung in irdenen Gefässen und Abkühlen der concentrirten Lauge erhält man ebenfalls rohen Salpeter. Der Zusatz von Holzasche wird gegeben, um mittelst des darin enthaltenen kohlensauren Kali's die in dem Gestein vorhandene salpetersaure Magnesia ebenfalls in salpetersaures Kali umzuwandeln.

In Ungarn (Nagy-Kallo, Nyiregyháza und bei Debreczin) wird die Salpetererde mittelst einer Art Schaufeln oder eigenthümlich geformter Pflüge zusammengeschürft und aus der gesammelten Erde der Rohsalpeter durch Auslaugen und Eindampfen gewonnen.

Der Gehalt der verschiedenen Salpetererden an Salpeter ist sehr

verschieden. Die Salpetererde von Tirhoot in Bengalen (Indien) enthält 8 bis 9 p.C. salpetersaures Kali und 3 bis 4 p.C. salpetersauren Kalk, das Salpetergestein von Ceylon nach J. Davy 2,4 p.C. salpetersaures Kali und 0,7 salpetersaure Magnesia, die ungarischen Salpetererden nach Analysen von Ragsky $\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ p.C. salpetersaures Kali.

Darstellung des Salpeters mittelst Salpeterplantagen. Diese Methode der Gewinnung des Salpeters ist in neuerer Zeit nur noch von untergeordneter Bedeutung, indem jetzt bei weitem der meiste Salpeter aus dem Natronsalpeter oder aus dem in der Natur sich findenden gewonnen wird.

Theorie der Salpeterbildung. Der Salpeter bildet sich auf den sogenannten Salpeterplantagen aus faulenden thierischen Substanzen (Dünger, Haut und Fleischabfälle, Blut etc.) welche mit starken basischen Substanzen (Kalk, Pottasche etc.) gemengt sind unter gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit und von atmosphärischer Luft. Dabei wird zuerst durch den Fäulnissprocess aus den thierischen Substanzen Ammoniak gebildet, welches jedoch nicht wie bei dem gewöhnlichen Fäulnissprocess in die Luft entweicht, sondern sich vielmehr in Folge der prädisponirenden Verwandtschaft der anwesenden Basen und der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zu Salpetersäure oxydirt, welch letztere sich dann mit der vorhandenen Base zu einem salpetersauren Salz vereinigt.

Die Salpeterplantagen bestehen entweder aus piramidalen Haufen oder aus sich nach oben verjüngenden Mauern, welche aus den porösen, der Luft Zutritt gestattenden Rohmaterialien aufgebaut sind und die entweder in freier Luft, oder zum Schutz gegen den Regen unter einem Schuppen stehen. Die Rohmaterialien sind ein Gemisch von basischen Stoffen und von thierischen Substanzen, welche, um die ganze Masse durchdringlicher für die Luft zu machen, häufig mit Stroh oder Reisig untermengt sind. Als basische Stoffe verwendet man Materialien, die viel kohlensauren Kalk enthalten: porösen Kalkstein, Mergel, Bauschutt, Asche von Steinkohlen, Braunkohle und Torf, Strassenstaub, Seifensiederäscher, Schlamm aus Stuben etc., auch Materialien, die kohlensaures Kali enthalten, wie Holzasche, können genommen werden. Als thierische Substanzen setzt man zu: Abfälle aus Schlächtereien, Wasenmeistereien und Gerbereien, wie Fleisch, Blut, Gedärme, Sehnen, Häute; Abfälle aus Leimfabriken, Tuchfabriken, wie wollene Lumpen, ferner Lederabfälle, Abfälle aus chemischen Fabriken. Häufig werden unter diese Stoffe noch kalihaltige Pflanzen wie Runkelrübenkraut, Kartoffelblätter, Nesseln, Sonnenblumen etc. gemischt.

Der Boden, auf welchem die Haufen aufgebaut werden, wird vor-

her mit Lehm überworfen und dieser festgestampft, damit nicht salpetersaure Salze durch hindurchdringendes Wasser fortgeführt werden können. Von Zeit zu Zeit werden die Haufen mit Jauche übergossen, wodurch einerseits Wasser zugeführt, andererseits eine Bereicherung an stickstoffhaltiger Substanz, also auch an salpetersaurem Salz bewirkt wird.

Die Haufen bleiben meist mehrere (1 bis 3) Jahre ruhig liegen, während welcher Zeit die Bildung der salpetersauren Salze verläuft. Den Endpunkt des Salpeterbildungsprocesses, die sogenannte Reife, erkennt man durch Proben, die von Zeit zu Zeit mit der Erde ausgeführt werden. 1 Kubikfuss der erdigen Masse muss beim Auslaugen ca. 72 Grms. Salpeter liefern.

Bereitung der Rohlauge. Die Salpetererde, welche fest zusammenhängende Klumpen bildet, wird mittelst Hämmern oder Keulen zerschlagen und dann zur Ausscheidung der noch zu groben Stücke durch einen Rost geworfen. Diese zerkleinerte Erde wird ausgelaugt.

Das Auslaugeverfahren, dessen man sich bedient, ist das sogenannte methodische. Dabei werden die verdünnten Lösungen, welche man durch Auslaugen schon einmal ausgelaugter Erde erhält, zum Auslaugen frischer Erde verwendet. Die Lösegefässe sind entweder Tonnen mit durchlöchertem Doppelboden, auf welchen die Erde zu liegen kommt, oder flache nach oben sich erweiternde Kasten aus Holz, in deren Seitenwandungen nahe über dem Boden sich Löcher zum Ablassen der Lauge befinden. Die Löcher sind durch Zapfen zu verschliessen und damit sie sich nicht mit Erde verstopfen, liegt über ihren Mündungen im Innern ein siebartig durchlöchertes Brett. Die Lösegefässe, deren 2 oder 3 immer nebeneinander stehen, werden mit Salpetererde ganz angefüllt und mit ungefähr dem halben Volumen der Erde an Wasser übergossen, was gerade hinreicht um die Erde vollkommen unter Wasser zu setzen. Nach etwa 24 Stunden zieht man die Lauge durch Herausnehmen der Zapfen ab und lässt sie in ein Reservoir fliessen, übergiesst den Rückstand mit einer neuen Portion Wasser und verwendet die dadurch erhaltene Lauge nach dem Abziehen, falls sie nicht mehr als 10 p.C. Salpetergehalt zeigt, zum Auslaugen einer neuen Partie Salpetererde, die sich in einem zweiten Kasten befindet. Durch eine dritte Auslaugung der schon zweimal ausgelaugten Erde erzielt man eine verdünntere Lösung, die ebenfalls wieder zum Auslaugen verwendet wird.

Auch andere Auslaugeapparate, wie sie z. B. neuerdings bei der Sodafabrikation üblich sind, können zur Herstellung der Rohlauge in den Salpetersiedereien verwendet werden.

Brechen der Rohlauge. Da bei dem Bau der Salpeterplan-

tagen fast immer kohlensaurer Kalk als basischer Zusatz gegeben wird, enthält auch die Rohlauge die Salpetersäure vornämlich an Kalk gebunden, also in Form von salpetersaurem Kalk. Ausserdem sind geringe Menge salpetersaurer Magnesia, salpetersauren Kali's, auch etwas Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlorkalium, organische Substanz und Ammoniaksalze darin gelöst. Die Umwandlung der in der Lauge enthaltenen salpetersauren Salze des Kalks und der Magnesia in salpetersaures Kali ist der Zweck der Operation des *Brechens*. Man verwendet zu dieser Umsetzung meistens kohlensaures Kali (Pottasche), welches sich mit dem salpetersauren Kalk zu unlöslichem kohlensaurem Kalk und zu salpetersaurem Kali umsetzt nach der Gleichung:

$$CaO,NO^5 + KO,CO^2 = CaO,CO^2 + KO,NO^5 \text{ oder}$$

$$\left.\begin{matrix}(NO^2)\\ Ca\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}CO\\ K^2\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}CO\\ Ca\end{matrix}\right\} O^2 + 2\left.\begin{matrix}NO^2\\ K\end{matrix}\right\} O$$

In analoger Weise setzt sich die salpetersaure Magnesia um, während aus dem Chlorcalcium und dem Chlormagnesium der Rohlauge mit kohlensaurem Kali, Chlorkalium und die kohlensauren Salze des Kalks und der Magnesia gebildet werden.

Man löst 1 Theil Pottasche in 2 Theilen Wasser auf und versetzt mit dieser Lösung eine abgemessene Probe der Rohlauge so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, bis also sämmtlicher Kalk und sämmtliche Magnesia ausgefällt sind, berechnet aus der für die Probe verbrauchten Menge der Pottaschenlösung die Gesammtmenge des zur vollständigen Umsetzung der Rohlauge nöthigen Quantums Pottaschenlösung und vermischt die letztere in grossen hölzernen Bottichen mit der Rohlauge. Nach kurzem Stehen setzt sich der Niederschlag zu Boden und die darüber stehende Lauge kann klar abgezogen werden. Es geschieht dies durch Herausziehen von hölzernen Zapfen, mit welchen Löcher, in verschiedener Höhe des Bottichs angebracht, verschlossen sind.

Statt Pottasche verwendet man auch *schwefelsaures Kali* oder *Chlorkalium* und *Glaubersalz* zum Brechen der Rohlauge. Diesenfalls werden jedoch die Magnesiasalze vor dem Zusatz der Kalisalze mittelst Kalkmilch zersetzt und so die Magnesia unlöslich abgeschieden. Der Kalk scheidet sich bei diesen Methoden als schwefelsaurer Kalk (Gyps) ab.

Die nun folgende Operation des *Versiedens der Rohlauge* hat den Zweck, diese letztere durch Verdampfen von Wasser so weit zu concentriren, dass sich in der Wärme ein grosser Theil der Beimischungen, besonders Chlorkalium und Chlornatrium abscheiden, in der Kälte aber der Rohsalpeter auskrystallisirt.

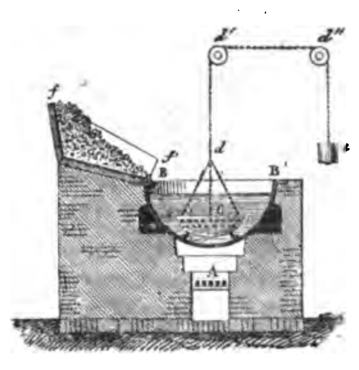


Fig. 152.

Fig. 152 ist ein Apparat zum Versieden der Rohlauge abgebildet. Die Lauge wird in den halbrunden Kessel B B′ gebracht und mittelst der Feuerung A zum Sieden erhitzt. Die Feuergase bespülen zuerst den Boden des Kessels, gehen dann in mehreren Zügen um denselben herum und werden schliesslich unter einer Vorwärmpfanne hinweg in die Esse geleitet. An manchen Orten benützt man dieselben vorher noch zum Erhitzen einer Darrfläche zum Trocknen des Salpeters. Bei dem eintretenden Sieden der Rohlauge scheiden sich zuerst noch gelöst gewesener kohlensaurer Kalk, resp. schwefelsaurer Kalk aus, welche in der Lauge suspendirt seitlich in die Höhe steigen und in der Mitte wieder zu Boden fallen. Um zu verhindern, dass diese niederfallenden Ausscheidungen auf dem Boden des Kessels anbrennen, sowie um dieselben leicht von der Lauge trennen zu können, steht auf dem Boden des Kessels der sogenannte Pfuhleimer C, ein mit feinen Löchern versehenes Gefäss, in welchem sich die Niederschläge ansammeln und von Zeit zu Zeit mittelst der Kette d und des Gewichtes e herausgezogen werden. Man entleert dasselbe auf den Trichter f f′, von welchem die noch anhaftende Lauge in den Kessel zurückfliesst. Der während des Versiedens sich abscheidende Schaum rührt von organischer Substanz her; er wird mittelst eigener Schaumlöffel abgenommen. Beim weiteren Versieden bilden sich Abscheidungen von Chlorkalium und Chlornatrium, welche getrennt von den ersten Niederschlägen aufgesammelt werden. Da in diesen letzteren trotz des Abtropfens auf dem Trichter noch beträchtliche Mengen Salpeter enthalten sind, werden sie in Körben in siedendes Wasser gehängt und diese Operation so oft mit neuen Portionen wiederholt, bis eine mit Salpeter gesättigte Lauge gebildet ist, aus welcher beim Erkalten Rohsalpeter auskrystallisirt. Die hiebei ungelöst bleibenden Chlormetalle (Chlorkalium und Chlornatrium) werden als „Digestivsalz“ in den Handel gebracht. Zu der Salpeter-Rohlauge lässt man während des Versiedens in dem Maasse weitere Lauge zufliessen, als das Wasser verdampft, bis endlich eine so concentrirte Lauge erzielt ist, dass sich auf deren Oberfläche nicht mehr die würfelförmigen Krystalle von Chlorkalium und Chlornatrium abscheiden, sondern sich ein glänzendes Krystallhäutchen von ausgeschiedenem Salpeter bildet. Ein Tropfen der Lauge muss, auf eine kalte Metallfläche gebracht, sofort erstarren.

Sobald die angeführten Momente eintreten, ist die Lauge gar und man lässt sie dann in grosse Absatzkästen abfliessen, in welchen sich während etwa 6 Stunden noch beträchtliche Mengen suspendirter Verunreinigungen absetzen und die Lauge sich klärt. Ist die Temperatur derselben auf 60° heruntergegangen, so zieht man sie klar ab und leitet sie in die Krystallisirgefässe, in welchen während etwa 2 Tagen vollständige Abkühlung eintritt und der Rohsalpeter auskrystallisirt. Die Mutterlauge, Hecklauge oder Altlauge genannt, wird abgezogen und der siedenden Rohlauge zugesetzt. Schliesslich concentriren sich aber in der Mutterlauge die fremden Salze so sehr und wird dieselbe durch Anhäufung der organischen Substanzen so dunkel gefärbt, dass man sie beseitigt oder der Salpetererde zusetzt.

Je nach der Verwendung, die der Rohsalpeter erhalten soll, lässt man ihn in kleinen oder grossen Krystallen anschiessen. Zum Verkauf an chemische Fabriken, zur Darstellung von Salpetersäure etc. stellt man das sogenannte Salpetermehl dar, was man dadurch erhält, dass man die erkaltende Lauge während der Krystallisation umrührt. Soll dagegen der Rohsalpeter raffinirt werden, so lässt man die Krystallisation in möglichster Ruhe von Statten gehen und gewinnt so grosse Krystalle.

Der Rohsalpeter enthält bis zu 25 p.C. fremder Salze beigemengt; unter diesen namentlich Chlorkalium und Chlornatrium, in geringer Menge salpetersaures Natron, Kalk- und Magnesiasalze, sowie etwas organische Substanz.

Das Raffiniren des Rohsalpeters hat zum Zweck, die möglichst vollständige Entfernung der noch in demselben enthaltenen Verunreinigungen. Man bringt in einen grossen kupfernen oder eisernen Kessel 24 Centner Salpeter und löst diese unter gelindem Erwärmen in 12 Centner Wasser auf, erhitzt zum Sieden und trägt weitere 36 Centner Rohsalpeter ein. Die angegebene Wassermenge löst sämmtliches salpetersaure Kali auf, lässt dagegen beträchtliche Mengen des in der Hitze verhältnissmässig schwer löslichen Chlorkaliums und Chlornatriums ungelöst, welche mittelst Krücken herausgezogen werden. Zu gleicher Zeit wird der von organischer Substanz herrührende Schaum abgenommen. Sollten Kalk- oder Magnesiasalze in der Lauge sein, so werden dieselben durch Zusatz von wenig kohlensaurem Kali zersetzt und als kohlensaure Verbindungen ausgefällt. Zur vollständigen Entfernung allenfalls vorhandener organischer Substanz wird die Lauge mit 6 Centner Wasser verdünnt und mit einer aus 2 Pfund Leim heiss bereiteten Leimlösung versetzt und gekocht. Der sich von Neuem bildende Schaum, welcher die organischen Substanzen gebunden an Leim

enthält, wird abgeschöpft. Sobald sich kein weiterer Schaum bildet, lässt man 24 Stunden ruhig stehen, wobei sich die Lauge auf 90° abkühlt und zugleich klärt. Die klare Lauge wird auf Krystallisirgefässe abgezogen, welche aus flachen eisernen Kasten bestehen, deren Boden nach der Mitte zu rinnenartig geneigt ist. Während des Abkühlens wird gerührt, damit sich möglichst kleine Salpeterkryställchen (Salpetermehl) bilden, welche viel weniger Mutterlauge einschliessen, als die grossen mit hohlen Räumen durchsetzten Salpeterkrystalle. Das Salpetermehl wird mittelst Krücken aus der Mutterlauge nach den höheren Stellen des Krystallisirgefässes gezogen, während man schliesslich die Mutterlauge an der tiefsten Stelle abzieht und zum Wiederlösen neuer Portionen Rohsalpeter verwendet.

Der Zweck des nun folgenden Waschens des Salpetermehls besteht in der Entfernung der anhaftenden Mutterlauge, sowie in dem Wiederauflösen und Verdrängen schon ausgeschiedener Chlormetalle. Es wird in den Waschkästen ausgeführt, grosse, circa 3 Meter lange und 1 Meter breite, nach oben sich erweiternde Kasten aus Holz mit doppeltem Boden, von welchen der obere siebartig durchlöchert ist. Auf diesen letzteren wird das Salpetermehl gebracht, mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter übergossen und damit 3 Stunden stehen gelassen. Alsdann wird die Lösung abgezapft, mit dem gleichen Volumen Wasser nachgewaschen und die ganze Operation des Waschens mit Salpeterlösung und Wasser noch zweimal oder so oft wiederholt, als die abfliessende Waschflüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd noch immer deutliche Trübung zeigt. Die ersten Waschflüssigkeiten verwendet man zum Lösen des Rohsalpeters, die letzten, reineren wieder als erste Decke auf das Salpetermehl. Der nun vollkommen reine Salpeter bleibt noch einige Tage in den Waschkästen liegen, wird dann herausgenommen und getrocknet.

Das Trocknen des Salpeters wird auf verschiedene Weise bewerkstelligt: auf den Trockenpfannen bei mässiger Hitze, auf mit Leinwand überzogenen Trockentafeln im warmen Luftstrom etc. An manchen Orten wird er in eisernen Kesseln geschmolzen und in Stangenform oder in Form von Barren gegossen. Hie und da wird er auch wieder in Wasser gelöst und durch langsames ruhiges Krystallisiren in grössere Krystalle verwandelt und dann erst getrocknet.

Der Verlust beim Raffiniren beträgt circa 25 p.Ct. des in dem Rohsalpeter enthaltenen salpetersauren Kali's.

Die Raffination des indischen Rohsalpeters wird im Wesentlichen in derselben Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt.

Der Verlust beträgt jedoch, da derselbe an und für sich schon reiner ist, nur etwa 5—7 p.Ct.

Darstellung des Salpeters aus dem Chili- oder Natronsalpeter. Diese Gewinnungsmethode beruht darauf, dass sich concentrirte Lösungen von Chlorkalium und salpetersaurem Notron in der Hitze unter Abscheidung von Chlornatrium und Bildung von salpetersaurem Kali nach folgender Gleichung umsetzen:

$$KCl + NaO,NO^5 = KO,NO^5 + NaCl \text{ oder}$$

$$KCl + \left.\begin{matrix}NO^2\\Na\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Man bereitet in einem grossen gusseisernen Kessel von circa 4000 Liter Inhalt unter Erhitzen eine wässrige Lösung von Chlorkalium von 1,200—1,210 spec. Gew. und setzt dazu die äquivalente Menge an Chilisalpeter, während man zu gleicher Zeit so lange erhitzt, bis die Lösung das spec. Gew. 1,500 zeigt. Dabei muss jedoch in Rücksicht gezogen werden, dass der käufliche Chilisalpeter nur etwa 90—96 p.C. salpetersaures Natron, das käufliche Chlorkalium je nach der Quelle nur 60—96 p.C. Chlorkalium enthält, es muss also von dem letzteren um so mehr genommen werden, je weniger Chlorkalium darin enthalten ist. Das sich beim Erhitzen der Lauge ausscheidende Kochsalz wird entweder mittelst Krücken oder mit Hülfe des Pfuhleimers (siehe S. 525) aus dem Kessel geschafft und zum Abtropfen in einen seitlich über dem Kessel befindlichen Holztrichter geworfen, aus welchem die abtropfende Lauge wieder in den Kessel zurückfliesst. Denselben Weg nimmt das Waschwasser, mit welchem man den Salpeter aus dem schon abgetropften Kochsalz herauswascht. Die Lauge wird, nachdem sie das spec. Gewicht 1,500 erreicht hat, zur Klärung kurze Zeit ruhig stehen gelassen und dann auf flache Krystallisirgefässe klar abgezogen. Hier ist schon nach 24 Stunden die Krystallisation beendigt. Es wird dabei, damit sich kleine Krystalle bilden, umgerührt. Nach vollendeter Krystallisation lässt man die Mutterlauge ablaufen, bringt die Krystallmasse in Holzgefässe mit Siebboden, übergiesst sie mit so viel Wasser, dass sie gerade noch vollständig eintaucht und lässt circa 8 Stunden lang ruhig stehen. Die hiebei sich bildende Lauge, welche die Hauptmasse der im Salpeter noch enthalten gewesenen Verunreinigungen, namentlich Kochsalz, Chlorkalium und salpetersaures Natron enthält, lässt man durch Herausnehmen von Zapfen abfliessen und abtropfen, und wiederholt dann die ganze Operation je nach der Reinheit des zu erzielenden Productes noch ein- oder zweimal. Mutterlauge sowie Waschwasser werden wieder zum Lösen von Chlorkalium verwendet.

Nach der Methode von Wöllner wird der Natronsalpeter mittelst

kohlensauren Kali's in Salpeter umgewandelt. Dabei lässt man Lösungen von Natronsalpeter von 42° B. und von kohlensaurem Kali von 42° B. in solchem Mengenverhältniss in grosse eiserne Blechpfannen fliessen, dass äquivalente Mengen der beiden Salze vorhanden sind, und erhitzt dann so lange, bis die Concentration der Lauge 48° bis 50° B. entspricht. Das während dieses Erhitzens sich fortwährend abscheidende salpeterhaltige kohlensaure Natron wird herausgekrückt und in Filterkästen gebracht. Die letzteren sind von ganz eigenthümlicher Construction, sie bestehen aus einem Cylinder aus Eisenblech mit doppeltem Boden, von welchen der obere durchlöchert ist. Der ganze Cylinder kann mittelst eines Deckels hermetisch verschlossen werden, im oberen Theil desselben befindet sich ein Hahn zum Einleiten von Dampf, an der tiefsten Stelle ein Ablasshahn für die Lauge. Lässt man durch den ersteren Hahn Dampf in den mit salpeterhaltiger Soda gefüllten Filterkasten einströmen, so wird sowohl Soda als Salpeter gelöst; die Lösung des letzteren ist aber specifisch so viel schwerer als die Sodalösung (conc. heisse Sodalauge zeigt 35° B., heisse Salpeterlauge 48 bis 50° B.), dass sie sich zu Boden setzt, und wenn man dann den unteren Hahn öffnet, fliesst zuerst die Salpeterlauge und dann erst die Sodalauge ab. Erstere lässt man wieder in die Pfanne zurückfliessen. In dieser Weise wird fortgefahren, bis sich beim Erkalten der Lauge reiner Salpeter ausscheidet. Zu letzterem Zweck wird dieselbe auf Krystallisirgefässe abgezogen und zur Krystallisation stehen gelassen.

Das beschriebene Verfahren kann auch in der Weise modificirt werden, dass man die durch Umsetzung von salpetersaurem Natron mit kohlensaurem Kali entstandene Soda, welche schwer von dem Salpeter zu trennen ist, noch vor dieser Trennung durch Behandlung mit Kalkhydrat in Aetznatron umwandelt. Der nebenbei sich bildende kohlensaure Kalk fällt als unlöslicher Niederschlag aus. Die Lauge wird von letzterem klar abgezogen und verdampft; es scheidet sich zuerst der Salpeter aus, während das Aetznatron in der Mutterlauge bleibt, aus welcher es durch weiteres Eindampfen gewonnen wird.

Man kann den Natronsalpeter auch durch Behandlung mit Aetzkali in gewöhnlichen Salpeter umwandeln. Es entsteht dabei Aetznatron als Nebenproduct. Nach einer anderen Methode führt man den Natronsalpeter durch Behandlung mit Chlorbariumlösung zuerst in salpetersauren Baryt über, welch' letzterer, als sehr schwer löslich, sich in sehr reiner Form abscheidet. Durch Behandlung mit schwefelsaurem Kali erhält man dann aus dem salpetersauren Baryt unlöslichen schwefelsauren Baryt und eine Lauge, welche das salpetersaure Kali enthält.

5. Prüfung des Salpeters.

Bei der Prüfung des Salpeters handelt es sich meist um Bestimmung des in demselben enthaltenen reinen salpetersauren Kali's. Die eigentlichen Verunreinigungen müssen auf dem gewöhnlichen analytischen Wege nachgewiesen werden.

Oesterreichische Salpeterprobe. Dieselbe ist von Huss zuerst in Anwendung gebracht und beruht darauf, dass ein bestimmtes Quantum Wasser bei verschiedenen Temperaturgraden immer eine ganz bestimmte Menge salpetersaures Kali auflöst, und dass diese Menge nicht beeinflusst wird von der Anwesenheit von Chlorkalium und Chlornatrium. Wenn man desshalb in einem gewogenen Quantum Wasser eine gewogene Menge Salpeter klar auflöst, so wird sich aus dieser Lösung salpetersaures Kali abscheiden, sowie man dieselbe soweit abkühlt, dass ihre Temperatur unter den Grad sinkt, bei welchem das in dem angewandten Salpeter enthaltene Quantum salpetersaures Kali mit dem zur Probe verwandten Wasser eine gesättigte Lösung bildet.

Man löst 40 Grms. Salpeter in 100 Grms. Wasser von 57°, indem man allenfalls bei dem Lösen verdampfendes Wasser wieder ersetzt, filtrirt ab und stellt das Gefäss zur Abkühlung in kaltes Wasser, indem man mittelst eines feinen Thermometers die Temperatur der Lösung genau ermittelt, bei der sie anfängt krystallisirtes salpetersaures Kali abzuscheiden.

In der folgenden Tabelle von Huss kann man dann ablesen, wie viel in den 100 Theilen Wasser reiner Salpeter gelöst ist, resp. wie viel Procent salpetersaures Kali der zu untersuchende Salpeter enthält.

Temperatur der beginnenden Ausscheidung.	Salpeters. Kali in 100 Thln. Wasser.	p.C. salpetersaures Kali in dem Salpeter.
10,00	22,27	55,7
10,62	22,80	57,0
11,25	23,36	58,4
11,87	23,92	59,8
12,50	24,51	61,3
13,12	25,12	62,8
13,75	25,71	64,3
14,37	26,32	65,8
15,00	26,96	67,4
15,62	27,61	69,0
16,25	28,27	70,7
16,87	28,95	72,4
17,50	29,65	74,1

Temperatur der beginnenden Ausscheidung.	Salpeters. Kali in 100 Thln. Wasser.	p.C. salpetersaures Kali in dem Salpeter.
18,12	30,36	75,9
18,75	31,09	77,7
19,37	31,83	79,6
20,00	32,50	81,5
20,62	33,36	83,4
21,25	34,15	85,4
21,87	34,96	87,4
22,50	35,81	89,5
23,12	36,70	91,7
23,75	37,61	94,0
24,37	38,55	96,2
25,00	39,51	98,8

Bei der schwedischen Probe wird eine Portion des zu prüfenden Salpeters in einer Giesskölle geschmolzen und in kleine Blechformen in Stückchen von 1 Zoll Dicke ausgegossen. Beim Zerbrechen zeigen die erstarrten Stückchen, wenn sie aus reinem Salpeter bestehen, einen grobstrahligen Bruch. Je mehr Verunreinigungen darin enthalten sind, desto mehr geht die grobkrystallinische Structur verloren und sie verschwindet sogar vollkommen, wenn nur $2^1/_2$ p.C. Kochsalz darin enthalten sind.

Zur Nachweisung von Natronsalpeter im gewöhnlichen Salpeter empfiehlt Nöllner das folgende Verfahren. Man feuchtet eine Probe des zu untersuchenden Salpeters mit wenig Wasser an und lässt mehrere Stunden stehen. Bei der leichten Zerfliesslichkeit des Natronsalpeters löst sich dieser in dem Wasser vollkommen auf, während nur wenig von dem verhältnissmässig schwer löslichen Kalisalpeter in Lösung geht. Bringt man die Probe dann in einen kleinen Trichter und wäscht mit ganz wenig kaltem Wasser aus, so hat man in der abfliessenden Lösung fast den gesammten Natronsalpeter mit nur wenig Kalisalpeter. Dampft man darauf zur Trockne und wiederholt mit dem Rückstand die ganze Operation noch einige Male, so kann man schliesslich den Natronsalpeter in so reiner Form erhalten, dass man ihn an seinen Eigenschaften, z. B. seiner Krystallform (würfelartig aussehende aufeinanderstehende Rhomboëder) erkennen und auch annähernd seine Menge beurtheilen kann.

Nach der Methode von Pelouze bestimmt man den Gehalt des Salpeters in der Weise, dass man eine gewogene Menge reinen Eisendraht in Schwefelsäure löst, dazu eine ebenfalls gewogene Menge Salpeter giebt und erwärmt. Dabei wird die Salpetersäure des Salpeters

frei und oxydirt einen Theil von dem durch Auflösen des Eisendrahts in Schwefelsäure entstandenen schwefelsauren Eisenoxydul. Man giesst hierauf die ganze Flüssigkeit in ein Becherglas mit kaltem destillirtem Wasser und ermittelt die noch vorhandene Eisenoxydulmenge durch Titration mit Chamäleonlösung.

Da man berechnen kann, wie viel Eisenoxydul aus dem angewandten Eisen entstanden war, so erhält man durch Differenz diejenige Eisenoxydulmenge, welche durch die aus dem Salpeter stammende Salpetersäure oxydirt worden ist. Da das Eisenoxydul durch die Salpetersäure nach der Gleichung

$$6FeO + NO^5 = 3Fe^2O^3 + NO^2 \text{ oder}$$
$$6FeO + N^2O^5 = 3Fe^2O^3 + 2NO$$

oxydirt wird, 6 Molecüle Eisenoxydul demnach 1 Molecül Salpetersäure entsprechen, so lässt sich aus dem oxydirten Eisenoxydul die Salpetersäure, resp. das salpetersaure Kali leicht berechnen. Diese Salpeterprobe ergiebt jedoch nur den Gesammtgehalt an salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron, da aus beiden bei der Behandlung mit Schwefelsäure die Salpetersäure frei wird und oxydirend wirkt.

Bei der Probe von Gay-Lusac wird eine gewogene Menge Salpeter mit 4 Theilen Kochsalz und $^1/_4$ Theil Holzkohlenpulver vermischt und geglüht. Dabei geht das salpetersaure Kali in kohlensaures Kali über und letzteres kann auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden. Auch hier erhält man salpetersaures Kali und salpetersaures Natron.

6. Anwendung.

Der Salpeter dient hauptsächlich zur Fabrication von Schiesspulver, sowie zur Darstellung der Schiessbaumwolle und zur Gewinnung von Salpetersäure und englischer Schwefelsäure. In neuerer Zeit wird jedoch zur Fabrication von Salpetersäure und Schwefelsäure vorwiegend der billigere Natronsalpeter verwendet. Der Salpeter dient ferner zur Oxydation einer grossen Zahl von Stoffen durch Erhitzen und zugleich als Flussmittel beim Schmelzen von Metallen. Hiebei wird häufig ein Gemenge von Weinstein und Salpeter verwendet; dieses Gemenge wird zuweilen vorher erhitzt, wobei die Bestandtheile der Weinsäure durch den Sauerstoff des Salpeters oxydirt werden; es entsteht kohlensaures Kali mit Ueberschuss von Kohle (schwarzer Fluss), wenn man 2 Theile Weinstein auf 1 Theil Salpeter nimmt, oder es entsteht ein Gemeng von kohlensaurem Kali mit unvollständig zersetztem Salpeter (weisser Fluss), wenn man einen Ueberschuss des letzteren nimmt. In den meisten Fällen kann der schwarze Fluss

durch ein Gemenge von Potasche und Russ, der weisse Fluss durch ein Gemenge von Potasche mit wenig Salpeter ersetzt werden. Das Knallpulver ist ein inniges Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 2 Theilen trockenem kohlensaurem Kali und 1 Theil Schwefel; es schmilzt zuerst beim Erhitzen, explodirt aber schliesslich unter heftigem Knall. Der Schnellfluss ist ein Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 1 Theil Schwefel und 1 Theil feinen Sägespähnen. BUCHER's Feuerlöschmittel besteht aus 60 bis 66 Theilen Salpeter, 36 resp. 30 Theilen Schwefel, 3,5 bis 4 Theilen Kohle. Seine Wirkung beim Aufstreuen auf brennende Gegenstände beruht auf der plötzlichen Entwicklung grosser Massen von schwefliger Säure, welche die Flammen erstickt. Auch in der Feuerwerkerei wird der Salpeter zu bengalischen Flammen etc. angewendet.

Schiesspulver.

1. Geschichtliches. 2. Zusammensetzung und Eigenschaften. 3. Rohmaterialien. 4. Bereitung. 5. Pulversorten von anderer Zusammensetzung. 6. Prüfung.

1. Geschichtliches.

Die Entdeckung des Schiesspulvers ist wahrscheinlich in Indien, lange vor unserer jetzigen Zeitrechnung, gemacht worden. Die Chinesen, welchen dasselbe schon in den frühesten Zeiten bekannt war, haben seine Bereitungsweise nach Annahme der meisten Historiker von den Indiern kennen gelernt. Es ist jedoch sicher, dass auffallenderweise weder in Indien noch in China das Pulver zum Werfen von Projectilen, vielmehr nur in der Feuerwerkerei benützt wurde. Ob die Chinesen in ihrer späteren Zeit Geschütze für Schiesspulver besassen, muss dahin gestellt bleiben. Nach Uffano, einem italienischen Schriftsteller, sowie nach anderen Berichten haben sich allerdings schon im 1. Jahrhundert n. Chr. in einigen Küstenländern China's Geschütze befunden. Andere Nachrichten jedoch bestreiten dies. Aus Asien soll die Kenntniss der Bereitung des Schiesspulvers durch die Saracenen nach Europa übertragen worden sein.

In welche Beziehung die Verbreitung der Kenntniss des Schiesspulvers mit dem im 7. Jahrhundert von den Saracenen entdeckten und bei der Eroberung von Constantinopel in Anwendung gebrachten griechischen Feuer zu bringen ist, ist noch nicht sicher festgestellt. Nach Einigen war die Entdeckung des Schiesspulvers ein Resultat der Versuche zur Vervollkommnung des griechischen Feuers — und diese läugnen natürlich die Uebertragung der Kenntniss desselben von Ostasien nach Europa —, nach Anderen existirt gar keine Beziehung zwischen griechischem Feuer und Schiesspulver. Die erste klare Angabe über Bereitung des Schiesspulvers stammt aus dem 8. Jahrhundert von Marcus Gräcus, nach welchem man es aus 1 Thl. Schwefel, 2 Thln. Kohle und 6 Thln. Salpeter erhält. Nach ihm berichten Albertus Magnus und Roger Baco im 13. Jahrhundert in gleicher Weise über die Bereitung des Schiesspulvers; wahrscheinlich haben diese die Vor-

schrift des MARCUS GRÄCUS gekannt. Jedenfalls ist es sicher, dass nicht BERTHOLD SCHWARZ der Entdecker des Schiesspulvers ist, indem man mit Bestimmtheit schon vor dessen angeblicher Entdeckung Vorschriften für die Bereitung desselben kannte und es wahrscheinlich ist, dass er sein Schiesspulver nur nach der Vorschrift des MARCUS GRÄCUS darstellte.

Nach den gewöhnlichen Annahmen wurde das Schiesspulver in Europa zum ersten Mal in der Schlacht bei Crecy im Jahr 1346 zum Werfen von Projectilen zur Anwendung gebracht; nach anderen Angaben sollen jedoch in England schon 1327 Geschütze für Schiesspulver existirt haben. Ob die Araber das Schiesspulver schon im dreizehnten Jahrhundert in Spanien zu Kriegszwecken in Anwendung brachten, wie einige Geschichtsschreiber berichten, muss dahingestellt bleiben. Die erste Nachricht über Bereitung des Schiesspulvers in Deutschland stammt von 1360, in welchem Jahre das Rathhaus in Lübeck durch Unvorsichtigkeit der Pulvermacher abbrännte. Doch hat man dasselbe jedenfalls schon einige Jahre füher (1354) gekannt.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das Schiesspulver ist annähernd ein Gemisch von 1 Aeq. Salpeter, 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Kohle, welche 74,8 Gew.-Thln. Salpeter, 11,8 Gew.-Thln. Schwefel und 13,4 Gew.-Thln. Kohle entsprechen. Die explodirende Wirkung dieses Gemisches beim Entzünden beruht auf der sehr raschen, fast plötzlichen Entwicklung von permanenten und schwer coercibeln Gasen. Der chemische Process der dabei verläuft, kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$KO,NO^3 + S + 3\,C = KS + N + 3\,CO^2 \text{ oder}$$

$$2\left.\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\}O + S + 3\,C = K^2S + N^2 + 3\,CO^2.$$

Neben diesem Hauptprocess verlaufen jedoch beim Verpuffen des Schiesspulvers noch eine Reihe von Nebenprocessen, durch welche eine grosse Zahl anderer Verbindungen erzeugt werden, namentlich wird fast sämmtliches Schwefelkalium zu schwefelsaurem Kali oxydirt. Auch die Zusammensetzung desselben entspricht nicht genau dem oben angeführten Aequivalentverhältniss, abgesehen davon, dass die Kohle, welche zur Pulverbereitung verwendet wird, kein reiner Kohlenstoff ist, sondern noch Wasserstoff, Sauerstoff und Aschenbestandtheile enthält.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Resultate, welche WELTZIEN bei der Analyse verschiedener Pulversorten erhielt.

Kanonenpulver.

		Badisch.	Preussisch.	Bayrisch.	Französisch.
Salpeter		72,94	73,58	72,50	73,74
Schwefel		12,01	12,45	12,62	13,60
Kohle	Kohlenstoff	10,65	10,12	11,73	10,29
	Wasserstoff	0,49	0,83	0,73	0,58
	Sauerstoff	1,66	1,33	1,35	—
Wasser		2,25	1,89	1,61	2,28

Jagdpulver.

		Deutsches.	Englisches.
Salpeter		76,95	79,36
Schwefel		11,52	10,63
Kohle	Kohlenstoff	9,58	8,76
	Wasserstoff	0,48	0,60
	Sauerstoff	—	—
Wasser		3,60	0,90

Die Sprengpulver sind von sehr variabler Zusammensetzung, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	I	II	III	IV	V	VI
Salpeter	66,36	63,87	68,33	65,5	61,96	70,08
Schwefel	20,95	16,24	15,83	15,0	17,96	11,98
Kohle	11,75	18,52	15,83	19,5	20,08	18,01
Wasser	0,93	1,35	—	—	—	—

I ist Mansfelder Sprengpulver nach Streng; II Oberharzer nach Bruns, III Westphälisches, IV und V Französisches, VI Italienisches Sprengpulver.

Nach den Untersuchungen von Bunsen und Schischkoff ist der Verbrennungsprocess beim Verpuffen des Schiesspulvers ein sehr complicirter, indem als Gase nicht bloss Stickstoff und Kohlensäure, sondern auch beträchtliche Mengen Kohlenoxyd und geringe Quantitäten anderer Gase auftreten. Ausserdem bilden sich neben Schwefelkalium noch eine grosse Zahl anderer fester Producte, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Die Zusammensetzung des zu den Versuchen verwandten Jagd- und Scheibenpulvers war folgende:

Salpeter		78,99
Schwefel		9,84
Kohle	Kohlenstoff	7,69
	Wasserstoff	0,41
	Sauerstoff	3,07
	Asche	Spur

1 Gramm dieses Pulvers lieferte beim Verpuffen folgende Producte:

Schwefelsaures Kali	0,422	Grms.
Kohlensaures Kali	0,126	„
Unterschwefligsaures Kali . .	0,032	„
Schwefelkalium	0,021	„
Schwefelcyankalium	0,003	„
Salpetersaures Kali	0,037	„
Kohle	0,007	„
Schwefel	0,001	„
Anderthalb-kohlensaures Ammon.	0,028	„
Fester Rückstand	0,680	Grms.

Stickstoff . . .	0,099	Grms.	=	79,40 C. C.
Kohlensäure . .	0,201	„	=	101,71 „
Kohlenoxyd . .	0,009	„	=	7,49 „
Wasserstoff . .	0,0002	„	=	2,34 „
Schwefelwasserstoff	0,0018	„	=	1,16 „
Sauerstoff . . .	0,0014	„	=	1,00 „
Gase	0,314	Grms.	=	193,10 C. C.

Aus den Versuchen von Fedorow geht hervor, dass die Verbrennungsproducte verschieden sind je nach dem Druck, der bei der Verpuffung stattfindet. Je höher dieser Druck ist, desto mehr Schwefelkalium und kohlensaures Kali befindet sich im Rückstand, desto weniger enthält der letztere unzersetztes Pulver. In dem Verpuffungsprocess kann man nach denselben Versuchen folgende Stadien annehmen. Der sich zersetzende Salpeter entzündet zuerst den Schwefel, es bildet sich schwefelsaures Kali; der überschüssige Sauerstoff verbrennt einen Theil der Kohle zu Kohlensäure nach der Gleichung:

$$KO,NO^5 + S + C = KO,SO^3 + N + CO^2 \text{ oder}$$
$$2\left.\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\}O + S + C = \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + N^2 + CO^2.$$

Stickstoff und Kohlensäure entweichen gasförmig, während die noch überschüssige Kohle das schwefelsaure Kali in unterschwefligsaures Kali und kohlensaures Kali umwandelt:

$$2KO,SO^3 + 2C = KO,S^2O^2 + KO,CO^2 + CO^2 \text{ oder}$$
$$2\left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2C = K^2S^2O^3 + \left.\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + CO^2.$$

Findet die Verbrennung unter Druck statt, so wirkt die Kohle noch weiter reducirend ein, indem sie Schwefelkalium bildet:

$$2\,KO,S^2O^2 + 3C = 2KS + 2S + 3CO^2 \text{ oder}$$
$$2K^2S^2O^3 + 3C = 2K^2S + 2S + 3CO^2$$

Endlich kann dann noch der Schwefel auf das kohlensaure Kali einwirken nach der Gleichung:

$$4\,KO,CO^2 + 4\,S = KO,SO^3 + 3\,KS + 4\,CO^2 \text{ oder}$$

$$4\left.\begin{matrix}C\!\!\!-\!\!O\\K^2\end{matrix}\right\}\!\!\!-\!\!O^2 + 4\,S\!\!\!-ː = \left.\begin{matrix}S\!\!\!-\!\!O^2\\K^2\end{matrix}\right\}\!\!\!-\!\!O^2 + 3\,K^2S\!\!\!- + 4\,C\!\!\!-\!\!O\!\!\!-^2$$

Die Entzündung des Pulvers erfolgt je nach seiner Zusammensetzung, sowie nach Korngrösse, Dichtigkeit und Feuchtigkeitsgehalt verschieden leicht. Je grobkörniger, dichter und feuchter dasselbe ist, desto schwerer erfolgt die Entzündung. Nach VIOLETTE verlangen die folgenden Pulversorten zu ihrer Entzündung die nebenstehenden Temperaturen:

	Entzündungstemperatur.
Sprengpulver	270°
Kriegspulver	276°
Feines Jagdpulver	280°
Extra feines Jagdpulver . . .	320°

Pulverstaub derselben Pulversorten entzündet sich immer weit leichter.

Am leichtesten erfolgt die Entzündung bei Berührung mit glühenden Körpern; schwerer durch Berührung mit einer Flamme. So entzündet z. B. eine Leuchtgasflamme das Pulver erst, nachdem sie einige Minuten auf das Pulver eingewirkt hat. Entzündung des Pulvers kann jedoch auch durch starke Reibung, heftigen Stoss oder Schlag erfolgen, namentlich wenn dasselbe zwischen Eisen- oder andern Metallflächen heftig gepresst wird. Sogar im Löschen begriffener Kalk soll Entzündung bewirken können.

Die Schnelligkeit der Verbrennung ist abhängig von seiner Zusammensetzung, sowie aber auch von seiner mechanischen Beschaffenheit, insbesondere von seiner Dichte. Je weniger dicht ein Pulver ist, desto rascher verpufft dasselbe. Sehr stark zusammengepresstes Pulver brennt ganz langsam ab, namentlich wenn es sehr feinkörnig oder mit Pulverstaub vermischt ist. Es darf deshalb beim Laden von Geschützen u. s. w. nicht zu stark zusammengepresst werden.

Man unterscheidet drei verschiedene Arten von Dichtigkeit des Pulvers:

1. Die Massdichtigkeit oder gravimetrische Dichtigkeit, womit das Gewicht gleicher Volumina gekörnten Pulvers gemeint ist. Das Gewicht von 1 Liter Pulver schwankt gewöhnlich zwischen 0,820 und 0,923 Kilogrammen.

2. Die Korndichtigkeit, womit die Dichte der einzelnen Kör-

ner gemeint ist. Dieselbe schwankt zwischen 1,4 und 1,9 und ist selbstverständlich um so grösser, je stärker das Pulver bei seiner Bereitung zusammengepresst wurde.

3. Das absolute specifische Gewicht. Darunter versteht man das specifische Gewicht der festen Masse des Pulvers exclusive der in den einzelnen Körnern noch eingeschlossenen Luft. Es beträgt durchschnittlich 2,0.

Im Uebrigen soll ein gutes Schiesspulver noch folgende Eigenschaften besitzen.

1. Es muss von schiefergrauer Farbe sein. Schwarze Farbe deutet auf Feuchtigkeit, blauschwarze auf zu viel Kohle. 2. Es darf nicht zu stark glänzen. Einzelne hellere Punkte deuten auf ausgeschiedenen Salpeter. 3. Die Körner dürfen sich zwischen den Fingern nicht leicht zerreiben lassen und müssen beim Zerdrücken knirschen; dürfen jedoch auch nicht zu fest sein, weil das zu stark gedichtete Pulver zu langsam abbrennt. 4. Die Körner müssen möglichst gleich gross sein. 5. Lassen sich beim Zerdrücken des Pulvers scharfe Theile herausfühlen, so deutet dies auf nicht hinreichend fein vertheilten Schwefel. 6. Beim Hinwegrollen der Pulverkörner über Papier dürfen dieselben nicht abfärben. Abfärben deutet auf Feuchtigkeit oder anhaftenden Pulverstaub. 7. Ein kleines Quantum Pulver muss sich auf Papier abbrennen lassen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und ohne das Papier anzubrennen, sonst ist es feucht oder enthält die Kohle nicht fein genug vertheilt. Gelbe Streifen deuten auf zu schlecht vertheilten Schwefel. Bei schlechter Mengung der einzelnen Bestandtheile bleiben einzelne unverbrannte Körner zurück. 8. Das Pulver darf bei seiner Verbrennung keine grösseren Mengen schädlicher Gase, namentlich nicht zu viel Kohlenoxyd bilden. Diese Anforderung wird namentlich an das in Gruben zu verwendende Sprengpulver gestellt, weil hier die Arbeiter den Verbrennungsgasen ausgesetzt sind.

8. Rohmaterialien.

Die zur Pulverfabrikation zu verwendenden Rohmaterialien müssen in Bezug auf chemische und physicalische Beschaffenheit ganz bestimmte Eigenschaften besitzen, die in Folgendem hervorgehoben sind.

Der Salpeter darf nur in raffinirter Form verwendet werden, muss namentlich frei sein von Chlorverbindungen und von salpetersaurem Natron, weil diese Verbindungen ein Feuchtwerden des Pulvers bewirken. Das Raffiniren des unreinen Salpeters (siehe S. 526) zum Zweck der Pulverfabrication wird theils in den Pulverfabriken selbst,

theils in eigenen Salpeterraffinerien ausgeführt. Immer muss der Salpeter von solcher Reinheit sein, dass eine Probe davon in Wasser gelöst durch salpetersaures Silber gar nicht oder kaum merklich getrübt wird.

Schwefel. Von den im Handel vorkommenden Schwefelsorten wird nur der Stangenschwefel zur Pulverfabrikation verwendet. Er wird, wenn er hinreichend rein ist, direct auf Pulver verarbeitet, ist er durch mechanische Beimengungen verunreinigt, so wird er umgeschmolzen. Dabei setzen sich die Verunreinigungen (Sand, Thon, Kalk etc.) zu Boden, so dass der reine geschmolzene Schwefel davon abgezogen werden kann. Man lässt ihn, damit er stark krystallinisch und spröd werde, langsam erkalten. Er ist dann leichter zu pulverisiren. Schwefelblumen sind wegen ihres Gehalts an schwefliger Säure und Schwefelsäure, Schwefelmilch wegen Hinterlassung eines feuerfesten Rückstandes beim Verbrennen nicht zur Pulverfabrication brauchbar.

Die Kohle ist auf die Güte des daraus bereiteten Schiesspulvers von grösstem Einfluss. Dieselbe muss leicht, porös und leichtentzündlich sein, darf beim Verbrennen keinen merklichen Aschenrückstand hinterlassen und darf nicht zu schwach gebrannt sein, weil zu schwach gebrannte Kohle noch Sauerstoff in so beträchtlicher Menge enthält, dass er ihre Verbrennlichkeit vermindert. Ein unvollständig verkohltes Holz wird Rothkohle genannt. Da leichtes Holz auch leichte Kohle liefert, so werden zur Herstellung der Pulverkohle auch nur leichte und weiche Holzarten verwendet. In Deutschland wird hauptsächlich das Faulbaumholz, in anderen Ländern auch Holz von Weiden, Pappel, Hasel, Weinreben, Spindelbaum, Kastanien, Linden etc. genommen. In Italien verwendet man die Kohle der dort sehr kräftig ausgebildeten Hanfstängel, die vorher vom Baste befreit worden sind.

Nach v. Saussure liefern die von der Rinde befreiten Aeste einer Eiche 29 mal, die Rinde 30 mal, der Bast 36 mal, die Blätter 36-mal so viel Asche als das Stammholz. Hieraus ergibt sich, dass, da die Pulverkohle möglichst wenig Asche hinterlassen soll, es durchaus nicht gleichgültig ist, welche Theile eines Baumes auf Pulverkohle verarbeitet werden. Nur der Stamm und dickere 5 bis 6 Jahre alte Aeste eignen sich dazu.

Von bedeutendem Einfluss auf den Aschengehalt des Holzes ist die Jahreszeit, in der es gehauen wird. Am günstigsten ist das Frühjahr, weil zu dieser Zeit das Holz zwar in vollem Safte steht, der Saft aber noch sehr mit Wasser verdünnt ist, also nur wenig feste

salzartige Bestandtheile enthält. Das Holz wird desshalb am Besten im Frühjahr, spätestens Anfangs September gefällt.

Darstellung der Pulverkohle. Die Art und Weise der Bereitung der Kohle ist auf ihre Eigenschaften und auf die Ausbeute von grossem Einfluss. Bei je niedrigerer Temperatur die Kohle erzeugt wurde, desto leichter entzündlich, aber auch desto hygroscopischer und kohlenstoffärmer (sauerstoffreicher) ist dieselbe. Ebenso ist die Ausbeute an Kohle eine um so grössere, bei je niedrigerer Temperatur verkohlt worden ist. Nach VIOLETTE erhält man aus trockenem Holz bei 250° ca. 50 p.C., bei 300° ca. 33 p.C., bei 400° ca. 20 p.C., bei 1500° ca. 15 p.C. Kohle. Die niedrigste Temperatur, bei welcher überhaupt verkohlt werden kann, ist 250°.

Sehr wesentlich für Erzielung einer guten Pulverkohle ist vollkommen trockenes Holz. Dasselbe wird deshalb vor seiner Verkohlung in luftigen Räumen 6 bis 9 Jahre auf Lager liegen gelassen. Früher setzte man es vor dem Trocknen während vieler Jahre hindurch dem Regen aus, um den Saft allmählig auszuwaschen und so eine aschenärmere Kohle zu erhalten. Denselben Zweck hat die Behandlung des Holzes mit gespannten Wasserdämpfen.

Die Meilerverkohlung wird zur Herstellung von Pulverkohle nicht in Anwendung gebracht, weil die dabei erhaltene Kohle ungleichmässig verkohlt, auch von Thon, Sand etc. von der Bedeckung der Meiler verunreinigt ist. Aus denselben Gründen eignet sich auch die Verkohlung des Holzes in Gruben nicht zur Bereitung der Pulverkohle.

Verkohlung in Kesseln. Diese Methode findet sich zum Theil in Frankreich noch in Anwendung. Die 4 Fuss tiefen und ebenso weiten Kessel sind in den Boden eingegraben und werden mit dem zu verkohlenden Holze angefüllt, wobei man eine zuerst hineingebrachte kleine Partie desselben anzündet, so dass dadurch der Verkohlungsprocess eingeleitet wird. Während der ganzen Operation des Verkohlens ist der Kessel zur Abhaltung der Luft, durch welche Verbrennung der obersten Kohlenschichten erfolgen würde, mit einem Blechdeckel bedeckt, welcher für Entweichung der bei der Verkohlung erzeugten Gase mit kleinen Löchern versehen ist. Die Ausbeute beträgt ca. 23 p.C. einer allerdings nicht ganz gleichmässig verkohlten Kohle, indem die äusseren an den abgekühlten Kesselwandungen liegenden Kohlen weniger stark verkohlt sind, als die inneren.

Die Verkohlung des Holzes in Cylindern ist die für Bereitung der Pulverkohle am häufigsten angewandte Methode. Auf den preussischen Pulverfabriken haben die gusseisernen Cylinder eine Länge

von ca. 6½ Fuss, eine Weite von 2 Fuss und können an beiden Enden mittelst gusseiserner Deckel verschlossen werden. Der vordere Deckel hat eine verschliessbare kleine Oeffnung zum Herausnehmen von Proben, in dem Deckel am hinteren Ende steckt ein Rohrstutzen zum Fortleiten der bei der Verkohlung erzeugten Gase. Diese werden in ein System von Kühlröhren, in welchen sich theerige Producte verdichten, alsdann in einen thurmartigen Aufsatz geleitet, durch welchen sie abziehen.

In anderen Fabriken leitet man die bei der Verkohlung erzeugten Gase wieder direct in den Feuerraum, wo sie verbrennen. Jedenfalls ist es sehr wesentlich, dass diesen Gasen vollkommen freier Abzug gestattet wird, dass sie namentlich nicht durch nachher zu passirende Condensations- und Reinigungsapparate einem Druck ausgesetzt werden; denn es hat sich gezeigt, dass sich diesenfalls leicht der so schwer verbrennliche Glanzruss bildet, welcher die Kohlen überzieht.

Die Feuerung ist so eingerichtet, dass die Flamme den Cylinder von allen Seiten umspült. Damit der untere, den Flammen am meisten ausgesetzte Theil der Cylinder nicht stärker erhitzt wird als die oberen Theile, bringt man an jener Stelle eine Verkleidung von feuerfestem Thon an. Gewöhnlich liegen zwei solcher Cylinder über einer Feuerung, die mit Holz gespeist wird.

Ein Cylinder von den oben angeführten Dimensionen kann mit 100 Kilogramm Faulbaumholz beschickt werden. Das in ca. 1 Fuss lange Scheite zerschnittene Holz wird in möglichst regelmässige Lage gebracht, so dass ein möglichst kleiner Luftraum bleibt. Es wird zuerst 3—4 Stunden stark angeheizt, später die Temperatur etwas gemässigt. Der Verkohlungsprocess ist nach ca. 12 Stunden beendigt. Man lässt dann die Kohlen bis zu einem gewissen Grad abkühlen und füllt sie in luftdicht zu verschliessende Gefässe von Eisenblech, in welchen sich die Abkühlung vollendet. Die Ausbeute an Kohle beträgt bei diesem Verfahren 28—30 p.C. In der Dresdener Pulverfabrik beträgt die Ausbeute nur 27,4 p.C., bei einem ganz ähnlichen Verfahren in Frankreich 34—35 p.C. Man kann natürlich durch mehr oder weniger langes und starkes Erhitzen die Ausbeute vermehren oder vermindern.

Zur Verkohlung des Holzes mit überhitztem Wasserdampf hat Violette einen eigenen Apparat construirt, in welchem sich eine für Pulverfabrication ausgezeichnete Kohle darstellen lässt. Derselbe besteht aus einem eisernen Cylinder, der an einem Ende verschlossen, an dem anderen dagegen offen ist. Um diesen Cylinder herum befindet sich ein zweiter an beiden Enden verschlossener weiterer

Cylinder, so dass zwischen beiden Cylindern ein leerer Raum bleibt. Unter den Cylindern liegt die Feuerung, deren Feuergase zuerst das schlangenförmig gewundene schmiedeiserne Dampfrohr, dann aber den äusseren der beiden Cylinder bespülen. Der Wasserdampf wird aus einem Dampfkessel in das Dampfschlangenrohr und von hier in den Zwischenraum zwischen den beiden Verkohlungscylindern, von welchen der innere mit Holz beschickt ist, geleitet. Die Beschickung geschieht durch Abnehmen des Deckels an der Vorderseite des äusseren Cylinders, Hineinschieben des Holzes in einem siebartig durchlöcherten Cylinder in den auf dieser Seite offenen inneren Cylinder und Wiedervorlegen des luftdicht zu verkittenden Deckels. Ein eisernes Rohr führt die Verkohlungsgase aus dem inneren Cylinder direct in die Luft.

Die Spannung des Dampfes soll ca. 1 Atmosphäre betragen. Die Verkohlungszeit beträgt nur 1½ bis 2 Stunden, das bei jeder Charge zu verkohlende Holzquantum 25 bis 30 Kilogr. Die Entleerung geschieht in der Weise, dass man nach Abnehmen des Deckels die in dem durchlöcherten Cylinder befindlichen Kohlen mit dem letztern in eine vorgehaltene Büchse schiebt, in der die Abkühlung stattfindet. Sofort nach Entleerung des Cylinders wird von Neuem mit Holz in der oben angegebenen Weise beschickt.

Folgende Zusammenstellung enthält Analysen nach Kahl von in der Dresdener Pulverfabrik dargestellten Kohlen:

	Durch Verkohlung.	Durch Verkohlung mit überhitztem Wasserdampf.		
		Bei 350°.	Bei höherer Temperatur.	
Kohlenstoff	87,9	75,0	79,6	85,0
Wasserstoff	2,6	4,1	3,8	3,3
Sauerstoff	7,8	19,5	15,0	10,1
Asche	1,6	1,4	1,6	1,6

Die bei niedrigerer Temperatur von Violette dargestellte Rothkohle enthält durchschnittlich nur etwa 70 p.C. Kohlenstoff.

4. Bereitung.

Die Bereitung des Schiesspulvers zerfällt in eine Reihe aufeinander folgender mechanischer Operationen, die darin bestehen, dass man die Materialien entweder einzeln oder zusammen zuerst in feine Pulverform verwandelt, hierauf innigst mit einander vermengt, das erhaltene Gemisch, damit es Consistenz erlangt, dichtet, schliesslich körnt, polirt und trocknet.

Nach dem älteren Verfahren wird das Pulverisiren, Mengen und Dichten der Pulvermasse in einer Operation ausgeführt. Man gibt dabei zuerst die Kohle oder gleich Kohle und Schwefel in angefeuch-

tetem Zustand in ein Stampfwerk und setzt den Salpeter in Mehlform erst zu, wenn erstere Materialien feine Pulverform erlangt haben. Statt in Stampfwerken kann man diese Operation auf Kollermühlen vornehmen. Da es jedoch sehr schwierig ist, die Materialien in angefeuchtetem Zustand in feinste Pulverform zu verwandeln, werden neuerdings die Materialien einzeln und in getrennten Operationen pulverisirt, gemengt und gedichtet.

Das Pulverisiren der Materialien kann in Stampfwerken, auf Kollermühlen oder in Trommeln ausgeführt werden.

Die Stampfwerke bestehen aus den ca. 1 Centner schweren Stampfen oder Stempeln. Sie sind aus Holz angefertigt, an ihrem unteren Ende mit einem Schuh aus Bronce versehen, werden durch die Zähne einer Welle abwechselnd in die Höhe gehoben und fallen hierauf ca. 2 Fuss herab in den Mörser oder Grubenstock, in welchem sich das zu pulverisirende Material befindet. Die Mörser oder Grubenstücke sind in einer den Stempeln entsprechenden Anzahl nebeneinander in einen schweren Holzpflock eingebohrt, haben eine sich nach oben und unten verengernde Form, etwa Birnform, und auf dem Boden, da wo der Stempel auffällt, ein sehr hartes Stück Holz eingesetzt.

Die Kollermühlen oder Walzmühlen bestehen aus zwei vertical stehenden, scheibenförmigen, mehrere Centner schweren Läufern aus Stein oder Gusseisen, die sich um eine verticale Achse auf einem horizontalen Boden, ebenfalls aus Stein oder Gusseisen, herumbewegen. Das zu pulverisirende Material wird auf der Bahn ausgebreitet und von den Läufern zerdrückt. Um die Masse umzurühren und alle Theile derselben gleichmässig unter die Läufer zu bringen, befindet sich hinter jedem der letzteren ein hölzerner Schaber.

Zerkleinerung in Pulverisirtrommeln (Revolutionsverfahren). Dieses Verfahren, das während der französischen Revolution zum ersten Mal in Anwendung gebracht wurde, besteht darin, dass man die Kohle oder den Schwefel, oder auch beide zusammen in eine hölzerne, um ihre horizontale Achse drehbare Trommel, in der sich eine Anzahl broncener Kugeln befindet, hineinbringt und dieselbe in Drehung versetzt. Die Innenseiten der Trommel sind in der Richtung der Achse mit hölzernen Leisten besetzt und mit Leder überzogen. Die Materialien werden durch eine an der Peripherie der Trommel angebrachte Thür eingebracht und durch Drehung der Trommel, wobei die Kugeln gegen Leisten und Wandungen geworfen werden, rasch pulverisirt. Nach hinreichender Zerkleinerung werden die gepulverten Materialien wieder zu derselben Thür herausgenommen, wobei dieselbe so nach unten gestellt wird, dass das Pulver in ein untergestelltes

Gefäss fällt. Um zu verhindern, dass die Bronce-Kugeln mit herausfallen bringt man an der Oeffnung ein Sieb an, dessen Maschen nur das Hindurchgehen des feinen Pulvers gestatten.

Das Mengen der feingepulverten Materialien geschieht in Trommeln von ganz ähnlicher Construction wie die oben beschriebenen Pulverisirtrommeln; sie sind aus Holz angefertigt und innen mit Leder überzogen oder auch ganz aus Leder hergestellt. Die Bronce-Kugeln sind kleiner, dem entsprechend ist auch das Sieb an der Oeffnung zum Ausfüllen feiner.

Zum Anfeuchten bringt man das Pulvergemisch in hölzerne Kasten und besprengt dasselbe von Zeit zu Zeit mit Wasser, bis es ca. 8—10 p.C. Wasser aufgenommen hat. Unter Umständen wird auch schon in den Trommeln angefeuchtet.

Das Dichten des Pulversatzes hat den Zweck, die lose unzusammenhängende Pulvermasse durch Druck so fest zusammenzupressen, dass sie die zum Körnen nöthige Festigkeit erhält. Dabei muss aber mit grösster Sorgfalt verfahren werden; denn dichtet man zu stark, so brennt das Pulver zu langsam ab, die Erwärmung der Gase und damit auch ihre Expansionskraft ist geringer; dichtet man dagegen zu schwach, so geht die Verbrennung so rasch von Statten, dass das Pulver explosionsartig wirkt. Die gewöhnlichste Art des Dichtens besteht darin, dass man den Pulversatz durch ein Walzwerk passiren lässt. Letzteres besteht aus zwei Walzen, von welchen die obere aus Bronce, die untere aus Holz verfertigt ist; sie können mittelst einer Hebelvorrichtung mit einem Druck von 20,000 bis 25,000 Kilogramm gegen einander gepresst werden. Der Pulversatz wird dem in langsame Drehung versetzten Walzenpaar durch ein Tuch oder Leder ohne Ende zugeführt und wird zwischen demselben zu einem Kuchen (Pulverkuchen) von ca. 7 Millimeter Dicke zusammengepresst. Das Dichten des Satzes kann auch auf hydraulischen Pressen ausgeführt werden. Dabei wird die Pulvermasse auf Kupferplatten ausgebreitet und stossweise unter die Presse gelegt. Dass man die Pulvermasse beim Zerkleinern des ganzen Satzes auf Stampfwerken zugleich auch dichten kann, ist weiter oben ausgeführt. Neimke empfiehlt ein Verfahren, wobei der Salpeter in Wasser gelöst, das feingepulverte Gemisch von Kohle und Schwefel eingetragen, das Ganze umgerührt und so lange erhitzt wird, bis noch circa 15 p.C. Wasser zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird die Masse zwischen Walzen gepresst, oder auch in Stampfwerken verdichtet.

Das Körnen des Pulverkuchens bezweckt eine Umwandlung desselben in Körner von bestimmter Korngrösse. Die letztere ist für die

verschiedenen Zwecke, für welche das Pulver gebraucht werden soll, verschieden; denn je nachdem man grössere oder kleinere Körner herstellt, geht die Verbrennung mehr oder weniger rasch von Statten. Staubförmiges und zusammengepresstes Pulver verbrennt äusserst langsam, während das gekörnte Pulver in Folge der leeren Zwischenräume zwischen den Körnern, in welchen sich die Flamme ausbreiten kann, viel schneller abbrennt.

Das Körnen wird gewöhnlich in 3 bis 4 Sieben ausgeführt, durch welche man die Pulvermasse nach einander hindurchschlägt. Die Siebe sind aus Holz, Pergament oder Metall angefertigt, von runder Form und so übereinander angebracht, dass oben das Sieb mit den weitesten Löchern sich befindet, während darunter Siebe mit immer engeren Löchern zu stehen kommen; die Löcher des untersten sind so eng, dass sie nur noch Pulverstaub hindurchlassen. Die 3 oder 4 Siebe sind von einem gemeinsamen Holzrahmen umspannt; das oberste Sieb ist mittelst Holzdeckel bedeckt. Der Pulverkuchen wird durch einen Trichter und einen im Deckel befestigten Leinwandschlauch auf das oberste Sieb gegeben und letzteres in rüttelnde Bewegung versetzt. Ein Läufer aus schwerem Holz von linsenförmiger Gestalt kommt dadurch in rotirende Bewegung und zertrümmert den Pulverkuchen, dessen Theile durch das oberste Sieb auf das zweite feinere Sieb fallen. Durch letzteres gehen nur Körner bis zu einer bestimmten Korngrösse hindurch, die grösseren werden seitlich abgeführt und gelangen wieder auf das oberste Sieb zurück. Dasselbe wiederholt sich beim dritten und vierten Sieb, nur dass die durch die letzteren Siebe nicht hindurchgehenden Pulverkörner nicht mehr von Neuem oben aufgegeben, sondern seitlich durch Schläuche in getrennte Behälter abgeführt werden. Das oberste Sieb wird Schrotsieb, das unterste Staubsieb, die mittleren werden Kornsiebe genannt. Man erhält auf diese Weise Pulversorten von verschiedener Korngrösse, während die durch das unterste Sieb gegangene Masse aus Staub besteht, der ebenfalls für sich aufgesammelt wird. Bei der Körnmaschine von Lefevre stehen 8 bis 12 solcher vierbödiger Siebe nebeneinander in einem an Balken aufgehängten Kasten und werden durch eine eigene mechanische Vorrichtung in rüttelnde Bewegung versetzt.

Bei der Körnmethode von Congreve wird der Pulverkuchen zuerst durch ein Schrotsieb geschlagen und die geschrotete Masse durch Hindurchleiten zwischen drei mit pyramidalen Zähnen besetzten Walzenpaaren gekörnt. Die Zähne des oberen Walzenpaares sind stärker als die des zweiten, und diese wieder stärker als die des dritten. Die Zähne der einzelnen Walzenpaare stehen sich so nahe, dass sie sich fast berühren. Die Zuführung des Pulverkuchens geschieht auf einem

Tuch ohne Ende. Unter jedem Walzenpaar bewegt sich ein Sieb ohne Ende, auf welches die durch die Walzen gegangene Pulvermasse fällt; durch die rüttelnde Bewegung des Siebes fällt das hinreichend gekörnte Pulver in den unteren Raum, während das zu grobkörnige auf das folgende Walzenpaar geführt wird. Dieselbe Einrichtung befindet sich unter diesem, es werden also die durch dieses Walzenpaar gegangenen Körner in feine und grobe geschieden, welch letztere dem dritten Walzenpaare zugeführt werden. In dem untersten Theil des Körnraumes laufen übereinander noch zwei verschieden feinlochige Siebe ohne Ende, welche sowohl die durch die beiden oberen Siebe als durch das unterste Walzenpaar gegangenen Körner sammt Staub aufnehmen und dieselben in grobkörniges, feinkörniges Pulver und Pulverstaub trennen.

Bei dem Verfahren von CHAMPY werden die Pulverkörner durch Einspritzen von Wasser in Form eines sehr feinen Regens in eine mit feingepulvertem Pulversatz gefüllte Trommel gebildet. Das Einspritzen geschieht von der Axe der Trommel aus. Jeder in den Pulverstaub fallende Wassertropfen ballt eine kleine Menge desselben zu einem zusammenhängenden Klümpchen susammen, das sich durch Drehung der Trommel mehr und mehr vergrössert, indem der Pulverstaub daran kleben bleibt. Die Trommel wird so lange gedreht, bis die Körner die nöthige Grösse erlangt haben. Dieselben werden dann herausgenommen und auf Sieben zu verschiedenen Sorten und Staub sortirt. Die zu grossen Körner werden pulverisirt, die zu kleinen mit dem Staub direct wieder in die Trommel gegeben, wo sie sich durch Berührung mit Pulverstaub noch vergrössern.

Das gekörnte Pulver wird auf mit Zeug bespannnten Rahmen ausgebreitet und diese in das Trockenhaus auf Holzgerüste gestellt, wo man es an der Luft oberflächlich etwas trocknen lässt.

Das Poliren des Pulvers wird nicht in allen Ländern mit jeder Pulversorte ausgeführt, weil dasselbe an Leichtentzündlichkeit einbüsst. Dagegen hat polirtes Pulver den Vorzug, dass es weniger stark Feuchtigkeit anzieht, weniger abfärbt und weniger leicht Staub bildet. Um es zu poliren, wird es in eine horizontal liegende Trommel mit glatter Innenwandung gebracht und die Trommel einige Stunden in langsame Drehung versetzt. Dabei reiben sich die einzelnen Körner aneinander, glätten ihre Oberfläche und poliren sich. Ein Zusatz von Graphit beim Poliren, um die Körner glänzender zu machen, empfiehlt sich aus dem Grunde nicht, weil das Pulver dadurch an Leichtentzündlichkeit verliert.

Rollfässer. Statt der einfachen Trommeln hat man in manchen Fabriken Trommeln, die der Länge nach in mehrere Abtheilungen ge-

theilt sind, von welchen jede durch eine eigene Thüre mit zu polirendem Pulver beschickt wird.

Der nun folgenden Operation des Trocknens kann eine Pressung des Pulvers in Patronenform vorausgehen. Man kann das Pulver bei schwacher Erwärmung etc. in Formen dermassen zusammenpressen, dass es Patronenform beibehält, ohne dass dazu eine Hülse von Papier oder Metall nothwendig ist. Das sogenannte prismatische Pulver besteht aus derartig zusammengepressten sechsseitigen Säulen, die ihrer Länge nach mit 7 Löchern durchzogen sind.

Das Trocknen des Pulvers muss mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden, namentlich darf man zu Anfang nur schwach und allmälig erwärmen, weil sonst die Körner Risse bekommen, auch leicht Salpeter efflorescirt. Man trocknet entweder an der Luft oder in künstlich erwärmten Trockenräumen.

Wird an der Luft getrocknet, so breitet man das Pulver in einer 4 bis 7 Millimeter hohen Schicht auf den mit Tuch überzogenen Trockentischen aus und lässt es darauf unter öfterem Herumbewegen so lange liegen, bis es hinreichend trocken ist. An manchen Orten lässt man die Sonnenstrahlen direckt darauf wirken, an anderen hält man diese durch Ueberdachung des Trockenhofes ab. In ersterem Fall dauert das Trocknen ca. 4, in letzterem ca. 10 Stunden. Bei feuchtem Untergrund muss der Boden mit Asphalt oder einem anderen trockenen Material belegt werden, um die Feuchtigkeit vom Pulver abzuhalten.

Bei dem künstlichen Trocknen wird das Pulver in einem auf 40—50° erwärmten Trockenraum auf Horden ausgebreitet, die auf Holzgestellen liegen. Letztere stehen an den Wänden des Raumes, während der Ofen, durch welchen das Zimmer erwärmt wird, in der Mitte desselben steht. In grösseren Fabriken wird auch mittelst Dampf getrocknet. Das Pulver wird hier auf mit Leinwand bespannten Rahmen ausgebreitet und in mehreren Lagen übereinander in einen Kasten geschoben, in welchem unten die Dampfröhren liegen. Auch mit vorher in eisernen Röhren erwärmter Luft, die man in den mit Pulverhorden beschickten Trockenkasten leitet, wird an manchen Orten getrocknet. In allen Fällen vermeidet man es, die Temperatur der Trockenräume über 60° steigen zu lassen.

Zur Entfernung des Staubes lässt man das Pulver durch schräg laufende Schläuche aus grober Leinwand laufen, die sich in rüttelnder Bewegung befinden. Der Staub dringt dabei durch die Maschen der Leinwand in den umgebenden Kasten, während die Pulverkörner an dem unteren Ende des Schlauchs herausfallen und aufge-

sammelt werden. Seltener bewirkt man das Ausstäuben in Sieben, durch welche der Staub hindurchgeht.

Häufig wird das trockene ausgestäubte Pulver noch nachträglich sortirt. Es geschieht durch Herumbewegen in Sieben, deren Maschenweite den verschiedenen Korngrössen entpricht.

5. Pulversorten von anderer Zusammensetzung.

Schon seit langer Zeit werden Versuche gemacht durch theilweise oder vollständige Ersetzung der gewöhnlichen Bestandtheile des Schiesspulvers, dasselbe theils weniger feuergefährlich zu machen, theils seine Wirkung zu erhöhen, theils seine Herstellungskosten zu verringern.

So hat man versucht, den Salpeter ganz oder theilweise durch chlorsaures Kali zu ersetzen, dabei aber die Erfahrung gemacht, dass ein derartiges Pulver wegen zu grosser Leichtentzündlichkeit durch Druck feuersgefährlich ist, dass es in Folge zu plötzlicher Gasentwicklung explosionsartig wirkt und die Geschützrohre sprengt und dass es endlich die Gewehrläufe, auch die Läufe eiserner Geschütze in Folge des bei der Verbrennung sich bildenden freien Chlors stark angreift. Von einiger Bedeutung ist jedoch das weisse Pulver von Augendre, welches nach POHL die folgende Zusammensetzung besitzt:

Chlorsaures Kali	49
Rohrzucker	23
Blutlaugensalz	28.

Dasselbe entzündet sich nicht leicht durch Schlag, dagegen leicht bei Berührung mit der Flamme oder einem glühenden Körper. In seiner Wirkung soll es das gewöhnliche Pulver um ein Bedeutendes übertreffen, indem 60 Theile weisses Pulver beim Verbrennen dasselbe Gasvolumen liefern, wie 100 Theile des gewöhnlichen Schiesspulvers. Es soll ferner beim Verbrennen nur einen geringen Rückstand hinterlassen, eine niedrigere Flammentemperatur besitzen, weniger die Feuchtigkeit anziehen. Dagegen soll es nach anderen Erfahrungen durch Stoss oder Schlag sich weit leichter entzünden als das gewöhnliche Pulver, die Geschützläufe stark angreifen, auch in seinen Herstellungskosten theurer zu stehen kommen.

Man hat sehr viele Versuche gemacht den Kalisalpeter durch den weit billigeren Natronsalpeter zu ersetzen. Ist dieser Salpeter jedoch nicht ganz rein, so erhält man ein sehr hygroscopisches Pulver und auch bei Anwendung ganz reinen Salpeters hat dieses Pulver den Nachtheil, dass es zu langsam abbrennt.

Von WAGNER wurde der salpetersaure Baryt als theilweiser Ersatz des Kalisalpeters in Vorschlag gebracht. Ein mit Barytsalpeter

bereitetes Pulver, Saxifragin oder Lithofracteur genannt, ist allerdings weniger leicht entzündlich, dagegen verhältnissmässig sehr schwer und hinterlässt beim Verbrennen einen sehr bedeutenden Rückstand. Nach WYNAND besteht es aus:

Kohle	22,0	p.C.
Salpetersaurem Baryt	76,0	„
Kalisalpeter . . .	2,0	„

Es seien hier auch die Nitroglycerin-haltigen Sprengpulver von NOBEL erwähnt, die folgende Zusammensetzung besitzen:

	I	II
Kohle	12	10
Salpetersaurer Baryt	68	70
Nitroglycerin . . .	20	20.

Noch weit mannigfaltiger sind die Surrogate, welche man für die Holzkohle in Vorschlag gebracht hat. Unter diesen stehen oben an: Gerbsäure, Lohe, Sägemehl, Mehl, Stärke, Zucker, Blutlaugensalz, Weinstein etc. Das Sprengpulver von EHRHARDT gehört hieher und besteht aus:

Kalisalpeter . .	12,25
Kohle	49,00
Gerbsäure . .	24,50
Chlorsaures Kali	14,25.

Es ist in diesem Pulver auch der Schwefel durch andere Substanzen ersetzt, ein Fall der jedoch sehr selten vorkommt.

Das Schiesspulver von SCHULTZE besteht aus nitrirtem Holz in Körnerform, welches mit salpetersaurem Kali imprägnirt ist. 100 Theile des gekörnten und nitrirten Holzes werden in eine Lösung von 26 Theilen Kalisalpeter und 220 Theilen Wasser eingetragen und später bei 32 bis 44° C. getrocknet. Statt des Kalisalpeters kann auch ein Gemisch von Kali- und Barytsalpeter angewendet werden.

6. Prüfung des Schiesspulvers.

Die Wirkung des Schiesspulvers beruht darauf, dass sich bei seiner Verbrennung heisse Gase von bedeutend grösserem Volumen als das feste Pulver es hatte, bilden. Ein Pulver ist demnach um so wirksamer, je mehr sich von diesen Gasen bilden und je höher die Verbrennungstemperatur ist; denn das Volumen der Gase, somit ihre Expansionskraft nimmt zu mit steigender Temperatur. Dabei darf jedoch diese Gasentwicklung beim Abbrennen des Schiesspulvers keine

zu plötzliche sein, weil sonst die Kugel nicht Zeit hat, den Lauf zu verlassen, in Folge dessen dann die Expansionskraft der Gase auf die Wandungen des Gewehr-. oder Geschützlaufes wirkt und dieselben zersprengt. Umgekehrt darf jedoch die Verbrennung auch nicht zu langsam erfolgen, weil sonst die Kugel den Lauf schon verlassen hat, ehe die Verbrennung vollendet ist, daher ein Theil der Verbrennungsgase ohne Wirkung auf die Kugel sind.

Nach Bunsen und Schischkoff beträgt die bei Verbrennung des Schiesspulvers im geschlossenen Raum entstehende Temperatur 3340° C. Das Volumen der gebildeten Gase auf 0° reducirt, übertrifft das des festen Pulvers um das 193,1fache. Demnach vermehrt sich das Volumen der Gase bei der Verbrennungstemperatur (3340) um das 2369-fache des Pulvers.

Zur Prüfung der Wirkung des Schiesspulvers sind eine grosse Zahl von Methoden gegeben, die meist darauf beruhen, dass man eine bestimmte Menge desselben abwägt, abbrennt und untersucht, wie weit eine Kugel von bestimmtem Gewicht geschleudert, wie hoch ein Gewicht gehoben, wie stark auf einen Hebel gedrückt wird etc.

Bei der Mörserprobe bringt man 92 Grms. Pulver in einen 191 Millimeter weiten, 239 Millimeter tiefen Bronce-Mörser, dessen Pulverkammer 50 Millimeter weit und 65 Millimeter tief ist. Auf das Pulver bringt man eine Bronce-Kugel von 29,4 Kilogramm, gibt dem Mörser eine Neigung von 45° und brennt das Pulver ab. Ein gutes Pulver muss die Kugel mindestens 220 Meter weit fortschleudern.

Zur Ausführung der Stangenprobe, welche in Oesterreich eingeführt ist, bringt man eine gewogene Menge Pulver in einen kleinen Mörser, auf dessen Oeffnung ein genau passendes Gewicht von 5 Pfund liegt. Letzteres bewegt sich zwischen zwei senkrecht stehenden Leitstangen auf und nieder, von welchen die eine mit Zähnen versehen ist und das Zurückfallen des Gewichtes durch eine Sperrklinke verhindert, dasselbe also auf der Höhe erhält, auf die es durch das Abbrennen des im Mörser befindlichen Pulvers gehoben worden ist.

Die Hebelprobe wird mittelst eines Winkelhebels ausgeführt, an dessen einem Armende ein kleiner Böller so befestigt ist, dass er beim Abbrennen eines bestimmten Quantums Pulver (30 Grms.) durch Reactionsdruck um ein Bestimmtes gedreht, resp. das Gewicht am andern Hebelarm um ein Bestimmtes gehoben wird. Eine kleine Sperrklinke, welche während der Drehung über einen ihrem Weg entsprechenden gezahnten Sector hinweggleitet, verhindert das Zurücksinken des Hebels in seine Gleichgewichtslage, so dass man nach beendigter

Verpuffung ablesen kann, wie hoch das Gewicht durch den Reactionsstoss gehoben wurde.

Die Vorrichtung zur Ausführung der Pulverprobe von Regnier besteht in einer zweischenkligen freihängenden Stahlfeder, deren eines Schenkelende mit der Mündung, deren anderes mit der Traube einer kleinen Kanone so in Verbindung steht, dass beim Abbrennen der Pulverprobe sich die beiden Enden — das eine durch die vorwärts wirkende Kraft, das andere durch den Reactionsstoss — einander genähert werden. Der Grad der Annäherung gibt den Maassstab für die Wirkung des Pulvers.

Bei der Pistolenprobe wird ein graduirtes Rad, das durch eine Feder gehalten ist, entsprechend der Wirkung des Pulvers umgedreht. Die Drehung wird bewirkt vermittelst eines am Rad befestigten Armes, der gerade vor der Mündung der Pistole steht und der Wirkung des in derselben explodirenden Pulvers ausgesetzt ist.

Kohlensaures Kali, Potasche.

1. Geschichtliches. 2. Zusammensetzung und Eigenschaften. 3. Gewinnung. 4. Reinigung. 5. Prüfung. 6. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Die Anwendung des kohlensauren Kali's in Form von Pflanzenasche datirt aus den frühesten Zeiten, doch ohne dass man dasselbe in isolirter Form dargestellt hätte. Erst in den Schriften des ARISTOTELES findet sich eine Beschreibung der Art und Weise, wie in Umbrien aus der Asche von Rohr und Binsen ein Salz erhalten wird, das seinen Eigenschaften nach nur aus Potasche bestanden haben kann. Auch DIOSCORIDES beschreibt die laugenartigen Eigenschaften des wässrigen Auszuges verschiedener Pflanzenaschen, doch ohne von dem festen Rückstand zu sprechen, den diese Laugen beim Verdampfen hinterlassen. Dagegen beschreibt er Darstellung und Eigenschaften des durch Glühen von Weinstein zu erhaltenden kohlensauren Kali's, weiss jedoch nicht, dass es identisch ist mit dem in der Aschenlauge enthaltenen Salz. Die Römer verwandten das kohlensaure Kali hauptsächlich in der Arzneikunst und zur Bereitung von Seife. Später haben der arabische Chemiker GEBER, ferner ALBERTVS MAGNUS, RAIMUND LULL, GLAUBER u. A. Darstellungsmethoden für die Potasche beschrieben. KUNKEL war der erste, welcher nachwies, dass das aus den verschiedenen Pflanzenaschen, aus Weinstein etc. bereitete Laugensalz (Potasche) ein und dieselbe chemische Verbindung sei, während man früher der Ansicht war, dass die verschiedenen Materialien auch verschiedene Laugensalze lieferten.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die Kohlensäure verbindet sich in drei Verhältnissen mit dem Kali, zu einfach kohlensaurem Kali KO,CO^2 oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2$, doppelt kohlensaurem Kali $(KO,2CO^2 + HO)$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{KH}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2$ und zu dem in Bezug auf Zusammensetzung in der Mitte zwischen den angeführten Verbindungen stehenden anderthalbkohlensauren Kali.

Die Potasche ist einfach kohlensaures Kali in mehr oder weniger reinem Zustande. Dasselbe bildet eine weisse, schwer krystallisirende, bei starkem Erhitzen schmelzbare Masse, die an der Luft sehr zerfliesslich, also auch in Wasser leicht löslich ist. Es muss desshalb unter Luftabschluss aufbewahrt werden. Aus wässriger Lösung krystallisirt es mit 2 Molecülen Wasser.

Die Potasche enthält je nach dem Material, aus welchem sie dargestellt wurde, sehr verschiedenartige Verunreinigungen in sehr variabler Menge, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Kohlensr. Kali	74,10	62,6	68,07	41,7	71,38	69,61	53,90	32,9	44,28
Kalihydrat	—	—	—	49,6	—	—	—	—	—
Kohlensr. Natron	3,00	11,0	5,85	1,4	2,31	3,09	23,17	18,5	13,48
Schwefels. Kali	13,47	15,5	15,32	4,0	14,38	14,11	2,98	14,0	5,71
Chlorkalium .	0,95	4,0	8,15	2,0	3,64	2,09	19,69	16,0	18,86
Wasser . .	7,28	} 6,9	—	} 1,3	4,56	8,82	—	} 18,6	4,00
Unlösliche Bestandtheile	1,20		2,64		2,73	2,28	0,26		13,50

I und II sind toscanische Potaschen nach Pesier resp. Grüneberg. III von Amerika nach Pesier. IV Americanische Steinasche nach F. Mayer. V Americanische Perlasche nach Pesier. VI Russische Potasche nach Pesier. VII Französische Potasche aus Melassen-Schlempenasche nach Pesier. VIII Magdeburger desgl. nach Grüneberg. IX Französische desgl. (Depart. de l'Aisne) nach Tissandier.

Blumauer hat Angaben über Eigenschaften und Preis der gangbarsten Potaschesorten gemacht, die nach Wagner's Jahresbericht (1869 S. 243) in Folgendem wieder gegeben sind.

1. Deutsche Potasche (Stassfurter), Primaqualität. Ganz weisse staubtrockne, mit griesartigen Körnchen vermischte pulverige Masse, in vier Theilen Wasser bis auf einen geringen Theil löslich, enthält circa 90 p.C. reines kohlensaures Kali und höchstens 3 p.C. Natron. Preis 12½ Thlr.

2. Dieselbe, einfach gereinigt. Fast weisse, unregelmässige Brocken und Pulver bildende Masse, enthält mindestens 80 p.C. kohlensaures Kali und bis 6 p.C. Natron. 11½ Thlr.

3. Illyrische Potasche. Ganz weisse trockne Brocken, enthalten mindestens 80 p.C. reines Kalisalz und 2—3 p.C. Natron. 13 Thlr.

4. Americanische Potasche. a. Perlasche, sehr fein. Preis

17 Thlr. b. Steinasche à 14 Thlr., wegen ihres hohen Preises gegenüber 1 und 2 dem Markte entfremdet, enthält circa 74 p.C. reines Kalisalz und fast immer beträchtliche Mengen Aetzkali.

5. Deutsche und mährische Rübenasche. Grauweisse, sehr harte trockene Brocken, die, mit 4 Theilen Wasser behandelt, einen sehr merklichen Rückstand hinterlassen, enthält 70—75 p.C. kohlensaure Alkalien und Aetzkalien, wovon jedoch 12—18 p.C. Natron sind. Preis 10 Thlr.; richtiger Werth gegenüber Nro. 1 nur 9 1/6 Thaler.

6. Russische Potasche. a. Kasanasche: Aechte Holzasche, bildet Brocken und Pulver von ungleicher Härte, theils weissgrau, theils schmutzig und von mangansaurem Kali grünblau oder von Eisenoxyd röthlich gefärbt; giebt, selbst mit viel Wasser behandelt, noch einen merklichen Rückstand. Gesammtgehalt an Alkalien circa 60 p.C. Preis 9 1/2 Thlr. Wahrer Werth höchstens 8 1/3 Thlr. b. Sonnenblumenasche besteht aus Brocken und Pulver, weisslichgrau, von gleichmässigerer Farbe als vorige, lässt beim Behandeln mit Wasser einen starken Rückstand; enthält 50 p.C. Alkalien. Preis 8 1/2 Thlr., Werth 7 Thlr.

8. Gewinnung der Potasche.

Die Potasche wird aus sehr verschiedenen Materialien dargestellt. Die grösste Menge wird jetzt noch gewonnen aus Holzasche und anderen vegetabilischen Aschen, so aus der Kohle oder Asche von Melassen-Schlempe, Rückständen von der Weingährung, Seealgen und Tangen. Auch aus dem Schweisse der Schafwolle wird Potasche dargestellt. Beträchtliche Mengen Potasche werden in neuester Zeit aus dem schwefelsauren Kali nach dem Leblanc'schen Verfahren gewonnen, während die Bereitung der Potasche aus Feldspath und ähnlichen kalihaltigen Gesteinen, seit der Entdeckung der Kalisalzlager von Stassfurt und Kalucz so viel wie gar keine Bedeutung mehr hat. Die Gewinnung der Potasche aus Chlorkalium direct ist in neuester Zeit sehr vielfach versucht worden, doch ohne dass diese Versuche zu grösseren Resultaten geführt hätten.

Gewinnung aus Holzasche. Die Pflanzen enthalten das Kali an verschiedene Säuren gebunden. Unter diesen befinden sich vorwiegend eine Reihe von Pflanzensäuren, welche beim Einäschern zu Kohlensäure verbrennen. Das kohlensaure Kali, welches in den Pflanzenaschen enthalten ist, darf desshalb jedenfalls nur zum geringsten Theil als schon vor der Verbrennung in der Pflanze existirend angenommen

werden, es ist vielmehr ein Product der Verbrennung oder Einäscherung.

Der Gehalt der verschiedenen Pflanzenaschen an kohlensaurem Kali resp. Potasche ist sehr variabel. Die folgende Zusammenstellung von Höss giebt das Gewicht an Asche und an Potasche an, welches 1000 Gewichtstheile verschiedener Holzarten liefern:

	Asche.	Potasche.
Fichtenholz . . .	3,4	0,45
Buchenholz	5,8	1,27
Eschenholz	12,2	0,74
Eichenholz	13,5	1,50
Ulmenholz	25,5	3,90
Weidenholz	28,0	2,85
Rebholz	34,0	5,50
Farnkraut	36,4	4,25
Wermuth	97,4	73,00
Erdrauch	219,0	79,90.

Auch die Pflanzentheile ein und derselben Pflanze liefern beim Verbrennen einen sehr verschiedenen Aschen- und somit auch Potaschengehalt. So erhält man nach Saussure bei der Eiche aus den geschälten Aesten 29mal, aus der Rinde 30mal, aus den Blättern und dem Baste 36mal, aus dem Splinte nur zweimal so viel Asche, als aus dem Holze.

Die Holzaschen enthalten ausser kohlensaurem Kali auch noch andere Salze, so namentlich schwefelsaures und kieselsaures Kali, sowie Chlorkalium. Ausserdem sind in beträchtlicher Menge darin enthalten Kalk und Magnesia, etwas Natron, wenig Eisenoxyd und Manganoxyd, erstere gebunden an Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Chlor, letztere (Eisenoxyd und Manganoxyd) in freiem Zustande. Auch Sand und Thon, sowie etwas unverbrannte organische Substanz sind der Asche gewöhnlich beigemischt.

Zur Bereitung der Asche werden entweder ganze Bäume oder nur Zweige und Blätter verbrannt, je nachdem es sich darum handelt, das Holz z. B. zur Urbarmachung des Bodens nur zu beseitigen, oder die Holzabfälle zu verwerthen. Die Waldasche wird erhalten durch Einäschern des betreffenden Holzes an Ort und Stelle durch eigene Arbeiter, die Brennasche als Abfallproduct bei der Feuerung mit Holz.

Verfälschungen, welche die Holzaschen enthalten, wie z. B. Zusätze von Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlenasche oder von schon ausge-

laugter Asche werden durch den Geschmack nachgewiesen. Ueberhaupt wird die Güte einer Asche, d. h. ihr Potaschengehalt meist nur nach dem Geschmack beurtheilt.

Das Auslaugen der Asche bezweckt die Lösung des darin enthaltenen kohlensauren Kalis. Dabei gehen aber auch beträchtliche Mengen anderer Salze mit in Lösung, die das kohlensaure Natron verunreinigen. Vor dem eigentlichen Auslaugen wird die Asche in eigenen Kästen, den Netzkästen, oder auch auf ebenem Boden mit Wasser begossen und untereinandergeschaufelt, so dass eine gleichmässig benetzte Masse entsteht. Dieselbe lässt sich nachher dichter in die Auslaugegefässe einstampfen, und wenn man sie einige Zeit an der Luft liegen lässt, so wird ein Theil des gelösten kieselsauren Kalis durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Kali umgewandelt.

Der Auslaugeapparat besteht aus drei Fässern mit Doppelboden, von welchen der obere durchlöchert, der untere mit einem Ablassstutzen versehen ist. Der durchlöcherte Boden wird mit einer Schicht Stroh bedeckt, darauf die benetzte Asche gegeben und fest eingestampft, schliesslich der freie Raum ($^1/_3$) des Fasses mit Wasser voll gegossen. Dasselbe filtrirt durch die Aschenmasse hindurch, löst die löslichen Bestandtheile derselben auf und fliesst durch den Ablassstutzen in einen unter dem Fass befindlichen Absatzkasten. Dieselbe Aschenmenge wird dann ein zweites Mal mit Wasser übergossen, die hiebei erhaltene, verdünntere Lauge jedoch zum Auslaugen einer neuen Quantität Asche in dem zweiten Fass verwendet. Ein dritter Aufguss, welcher den letzten Rest der löslichen Aschenbestandtheile auflöst, wird als zweiter Aufguss auf die Asche des zweiten Fasses und nachdem er durch dieses gegangen, als erste Löseflüssigkeit für eine frische Portion Asche im dritten Fass verwendet. Nach dreimaligem Auslaugen wird das Fass entleert und mit neuer Asche beschickt.

Statt Fässern kann man zum Auslaugen auch viereckige gemauerte oder aus Bolen zusammengesetzte Behälter mit durchlöchertem Boden verwenden, deren drei oder vier miteinander in Verbindung stehen.

In den Auslaugegefässen bleibt ein unlöslicher Rückstand, der im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk, Sand oder Thon besteht. Nächst diesen sind beträchtliche Mengen phosphorsauren Kalks (nach WOLFF circa 11 p.C.) darin enthalten, wesshalb derselbe ein gutes Düngmittel abgiebt.

Zum Versieden der Lauge wird dieselbe in einen flachen gusseisernen Kessel gebracht und zum Kochen erhitzt, während zu gleicher Zeit immer wieder so viel Lauge nachgegeben wird, als Wasser verdampft. Sobald ein herausgenommener Tropfen auf einer Metall-

fläche zu einer krystallinischen Masse erstarrt, wird mit dem Zuleiten der Lauge aufgehört, das Feuer gemässigt und der allmälig fest werdende Rückstand durch weiteres Erhitzen zur Trockne gebracht.

Um Festbrennen der stark erhitzten Potasche an den Kesselboden zu verhindern, thut man gut, während des Austrocknens der festen Masse mittelst eiserner Krücken umzurühren.

In manchen Potaschenfabriken dampft man die Lauge nur bis zu einer Concentration ein, bei der sie nach dem Erkalten schwefelsaures Kali auskrystallisiren lässt und bringt dann die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge zur Trockne.

Das beim Versieden erhaltene Product ist die rohe Potasche. Sie ist von organischer Substanz braun gefärbt und enthält noch 10 bis 20 p.C. Wasser.

Das Calciniren der rohen Potasche hat zum Zweck vollständige Entfernung des Wassers und Verbrennung der organischen Substanz. Dabei muss jedoch sorgfältig eine zu grosse Hitze vermieden werden, weil sonst die Potasche schmilzt und die Verbrennung der eingeschlossenen organischen Substanz verhindert, sowie den Thon der Herdsohle aufschliesst und kieselsäurehaltig wird. Das Calciniren wird in Flammöfen vorgenommen, auf deren mit faustgrossen Potaschestücken beschickte Herdsohle die durch Verbrennen von Holz erzeugte Flamme von beiden Seiten tritt. Zuerst, während der Verflüchtigung des Wassers, findet Aufschäumen der Potasche statt, später wird sie durch Verkohlung der organischen Substanz schwarz, zuletzt jedoch nach der Verbrennung der kohligen Ausscheidungen weiss oder wenigstens grauweiss. Während der ganzen Operation des Calcinirens wird von Zeit zu Zeit umgekrückt und wird die Potasche auf den verschieden heissen Stellen des Ofens so umgesetzt, dass alle Theile derselben gleichmässig stark erhitzt werden.

Früher nahm man das Calciniren in eisernen Töpfen vor (Pot-Asche), was jetzt, bei dem starken Verbrauch, zu umständlich ist.

Die Steinasche, welche von America aus in Handel kommt, wird unter Zusatz von Aetzkalk ausgelaugt. Es bildet sich dabei Aetzkali, welches mit in die Potasche gelangt. Wegen der leichten Schmelzbarkeit dieses Aetzkalis kann die Steinasche nicht in Flammöfen calcinirt werden; man dampft sie vielmehr im Kessel nur soweit ein, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt. Sie wird dann in eiserne Kasten gegossen.

Die ebenfalls aus America stammende Perlasche wird aus der gewöhnlichen rohen Potasche in der Weise bereitet, dass man diese

mit Wasser auslaugt, die Lauge nach dem Klären abzieht, zur Trockne bringt und calcinirt.

Da die Potasche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und in Folge dessen zerfliesst, muss sie in vollkommen dicht schliessende Fässer verpackt werden.

Potasche aus der Schlempe von Rübenmelasse. Die Rübenmelasse enthält neben Zucker noch beträchtliche Mengen anorganischer Salze, namentlich Kalisalze, welche mit Vortheil auf Potasche zu verarbeiten sind. Zunächst wird die Schlempe zur Verwerthung des Zuckergehalts einer Gährung unterworfen, wobei Kohlensäure und Alcohol gebildet werden, welch' letzteren man, wie gewöhnlich in den Brennereien, durch Destillation gewinnt. Der bei dieser Destillation bleibende Rückstand, die Schlempe, wird in dem kälteren Theil eines Flammofens, dessen Sohle von einer eisernen Pfanne gebildet ist, concentrirt, dann in die heissere Abtheilung des Flammofens gebracht und hier calcinirt. Die dabei erhaltene, durch Zersetzung organischer Substanz dunkelgefärbte Schlempenasche oder Schlempenkohle enthält circa 25 p.C. unlösliche und 75 p.C. lösliche Stoffe, unter Letzteren circa 30—35 p.C. kohlensaures Kali, 18—20 p.C. kohlensaures Natron, 17—22 p.C. Chlorkalium. Sie wird einem methodischen Auslaugeprozess unterworfen und die erhaltene Lauge entweder auf die gewöhnliche Weise auf Potasche eingedampft und calcinirt, oder durch fractionirtes Eindampfen und Erkaltenlassen zuerst schwefelsaures Kali, dann ein Gemisch von kohlensaurem Natron und schwefelsaurem Kali, ferner Chlorkalium, kohlensaures Natron, eine Doppelverbindung von Soda und Potasche und zuletzt durch Eindampfen zur Trockne und Calciniren eine ziemlich reine Potasche dargestellt.

An manchen Orten wird das Concentriren der Schlempe in anderer Weise vorgenommen. So z. B. durch Erhitzen in hölzernen Gefässen mittelst Dampf, durch Versieden in eisernen Pfannen, die von unten erhitzt werden etc.

Häufig wird die Schlempenkohle so stark calcinirt, dass sie ein weisses oder wenigstens graues Aussehen erhält. Der beim Auslaugen hinterbleibende unlösliche Rückstand wird als Düngmittel verwendet.

Die Gewinnung der Potasche aus Weinrückständen ist nur noch von untergeordneter Bedeutung. Es werden dazu die bei der Bereitung von Tresterwein (siehe Artikel: Wein, Verwerthung der Rückstände) resultirende Schlempe, sowie das sogenannte Weingeläger (siehe a. a. O.) getrocknet, calcinirt und ausgelaugt, die erhaltene Lauge auf die gewöhnliche Weise weiter verarbeitet.

Bei der Verarbeitung der Seealgen und Tangen auf Kelp

oder Varec, resp. der letzteren auf Jod scheiden sich mitunter Salze aus, die kohlensaures Kali enthalten. Durch Auslaugen derselben kann eine rohe Potasche erhalten werden.

Potasche aus dem Schweisse der Schafwolle. Der Schweiss der Schafwolle hat einen so beträchtlichen Gehalt an Kalisalzen, dass es sich lohnt, die Waschwasser, die beim Waschen derselben erhalten werden, auf Kalisalz zu verarbeiten. Es werden auf diese Weise in einzelnen Gegenden, in welchen sich eine starke Wollindustrie befindet, namentlich in Frankreich bei Rheims, Elbeuf etc. bedeutende Mengen von schwefelsaurem Kali und von kohlensaurem Kali gewonnen.

Die aus den Fabriken bezogenen Waschwasser werden zur Trockne gebracht, in Gasretorten erhitzt, das dabei entweichende Rohgas gewaschen, wobei das Ammoniak gewonnen wird, aufgesammelt und als Leuchtgas verwendet. Der kohlige Rückstand wird methodisch ausgelaugt, die Lauge fractionirt eingedampft, wobei zuerst schwefelsaures Kali, dann Chlorkalium und zuletzt durch Verdampfen der Mutterlauge zur Trockne und Calciniren eine verhältnissmässig reine Potasche erhalten wird.

Havrez * empfiehlt, die Gewinnung des kohlensauren Kalis aus dem Wollschweiss zu verbinden mit Blutlaugensalzgewinnung. 100 Kilogr. Schweiss, im Preis von 15 Frcs., ergaben nach ihm 32 Kilogr. kohlensaures Kali im Werth von 29 Frcs. und 4,3 Kilogr. Blutlaugensalz im Werth von 14 Frcs.

Potasche aus schwefelsaurem Kali. Zur Ueberführung des schwefelsauren Kalis in kohlensaures Kali hat sich bis jetzt nur das bei der Sodafabrication beschriebene (S. 456) Verfahren bewährt. Das schwefelsaure Kali wird mit Kreide und Steinkohlenklein gemischt und calcinirt, die calcinirte Masse mit Wasser ausgelaugt, die Lauge zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Calciniren in calcinirte Potasche umgewandelt. Der Prozess der Potaschebildung ist ganz analog dem der Bildung des Soda nach demselben Verfahren. Zuerst reducirt die Kohle das schwefelsaure Kali zu Schwefelkalium:

$$KO,SO^3 + 4C = KS + 4CO \text{ oder}$$
$$\left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\} O^2 + 4C = K^2S + 4CO.$$

Das schwefelsaure Kali setzt sich hierauf mit dem kohlensauren Kalk (Kreide) in Schwefelkalium und kohlensaures Kali um:

$$KS + CaO,CO^2 = CaS + KO,CO^2 \text{ oder}$$
$$K^2S + \left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\} O^2 = CaS + \left.\begin{matrix}OC\\K^2\end{matrix}\right\} O^2.$$

* Dingler's Journal CXCV, S. 535.

Die Bildung von Schwefelkalium bedingt in Folge seiner Leichtflüchtigkeit sehr starke Verluste an Kali.

Der beim Auslaugen der rohen calcinirten Masse hinterbleibende unlösliche Rückstand enthält das Schwefelkalium, aus welchem der Schwefel nach einem der früher (S. 474) beschriebenen Verfahren wiedergewonnen wird.

Auch aus dem Schönit kann nach dem LEBLANC'schen Verfahren Potasche bereitet werden. Zum Mindesten ist es vortheilhaft, wenn auch das auf Potasche zu verarbeitende schwefelsaure Kali etwas Schönit enthält, indem die aus der schwefelsauren Magnesia sich bildende Magnesia die Schmelze porös macht und das Auslaugen derselben erleichtert.

Zur Ueberführung des Chlorkaliums direct in Potasche sind sehr viele Verfahren vorgeschlagen worden, von welchen jedoch keines practische Bedeutung erlangt hat.

Aehnlich verhält es sich mit der Ausbeutung kalihaltiger Mineralien und Gesteine wie des Feldspaths, Glimmers, Granits etc. auf Potasche, welche seit der Entdeckung der Kalisalzlager von Stassfurt und Kaluc vollkommen in den Hintergrund getreten ist.

4. Reinigung der Potasche.

Um gereinigte Potasche zu erhalten, wird 1 Theil roher Potasche in 1 Theil oder 3/4 Theilen reinen kalten Wassers gelöst. Hiebei löst sich hauptsächlich kohlensaures Kali und Kalihydrat, während die schwerer löslichen Salze, namentlich schwefelsaures Kali grösstentheils ungelöst zurückbleiben. Die klar abgezogene Lauge wird zur Trockne gebracht und es enthält dann der Rückstand, die gereinigte Potasche, hauptsächlich nur noch etwas Chlorkalium und kieselsaures Kali mit ganz wenig schwefelsaurem Kali.

Nach einer anderen Methode wird 1 Theil Potasche in 2 Theilen Wasser in einem eisernen Kessel unter Erwärmen gelöst, filtrirt oder möglichst klar abgezogen, durch Verdampfen soweit concentrirt, dass nach dem Erkalten das schwefelsaure Kali auskrystallisirt. Von diesem wird die Lauge klar abgezogen und durch ferneres Verdampfen soweit concentrirt, dass sich nach dem Erkalten fein krystallisirte Potasche ausscheidet. Diesenfalls befindet sich das Chlorkalium, sowie das kieselsaure Kali in der Mutterlauge, nach deren Trennung man eine verhältnissmässig sehr reine Potasche erhält.

In England wird eine gereinigte Potasche zur Flintglasbereitung aus der americanischen Perlasche in der Weise dargestellt, dass man

dieselbe mit Sägespähnen mengt und in Flammöfen calcinirt. Durch die beim Verbrennen der Sägespähne erzeugte Kohlensäure werden Kalihydrat und Schwefelkalium der Potasche in kohlensaures Kali umgewandelt. Die Schmelze wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lösung zum Klären stehen gelassen, klar abgezogen und in einem zweiten Flammofen wieder zur Trockne gebracht. Die calcinirte Masse wird noch einmal ausgelaugt, die Lauge noch einmal zur Trockne gebracht und der Rückstand calcinirt. Es wird schliesslich noch einmal ausgelaugt, die Lauge zuerst soweit eingedampft, dass sie schwefelsaures Kali abscheidet, nach Trennung von diesem ein zweites Mal soweit concentrirt, dass sich nach dem Erkalten feinkrystallisirte Potasche ausscheidet, nach deren Trennung von der Mutterlauge ein sehr reines Product erhalten wird.

5. Prüfung.

Der Werth der Potasche ist abhängig von ihrem Gehalt an kohlensaurem Kali und Aetzkali. Doch sind für gewisse Zwecke auch die übrigen Bestandtheile der rohen Potasche nicht werthlos. So verwerthet sich bei der Alaunfabrication das schwefelsaure Kali, sowie das Chlorkalium, bei der Salpeterbereitung das schwefelsaure Kali. Gewöhnlich bezieht sich jedoch die Prüfung der Potasche nur auf ihren Gehalt an kohlensaurem und an Aetz-Kali.

Bestimmung des Gehalts an kohlensaurem Kali. Dabei wird zuerst allenfalls anwesendes Aetzkali durch Vermischen eines abgewogenen Quantums (6,29 Grms.) Potasche in einem Porzellantiegel mit 3 bis 4 Theilen Quarzsand und $^1/_4$ bis $^1/_3$ vom Gewicht der Potasche an kohlensaurem Ammoniak, Anfeuchten mit Wasser, Wiederverjagen des letzteren, sowie des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks in kohlensaures Kali umgewandelt.

Nach einer, allerdings nur annähernd genaue Resultate liefernden Methode von Mohr, bringt man in ein Becherglas verdünnte Schwefelsäure, bedeckt mit einer Glasplatte und tarirt das Ganze auf der Wage. Alsdann giebt man 6,29 Grms. der zu untersuchenden Potasche nach und nach zu, bläst, nachdem die Entwicklung der Kohlensäure aufhört, die letztere aus dem leeren Theil des Becherglases aus und macht eine genaue Wägung. Der Gewichtsverlust, der sich nun ergiebt gegenüber dem Gewicht des Gefässes mit Schwefelsäure plus angewandter Substanz, entspricht der Kohlensäure, welche durch die Schwefelsäure ausgetrieben wurde. Da 22 Gewichtstheile Kohlensäure 69,2 Gewichtstheilen kohlensaurem Kali entsprechen, so entsprechen bei An-

wendung von 6,29 Grms. Potasche je zwei Centigramm Gewichtsverlust 1 p.C. kohlensaurem Kali.

Genauere Resultate ergiebt eine andere Methode von MOHR. Der Apparat besteht aus einem kleinen Kölbchen, das mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen ist. In der einen Durchbohrung steckt ein Glasrohr, welches bis etwa in die Mitte des Kölbchens hineinreicht und unten in eine feine Spitze ausgezogen ist, während es sich über dem Kork zu einer etwa 1 Zoll weiten Kugel erweitert, an die sich oben wieder ein Stückchen Glasrohr anschliesst. Letzteres ist mittelst Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen. In der zweiten Durchbohrung steckt ein Chlorcalciumrohr, welches dazu dient, die aus dem Kölbchen entweichenden Gase zu trocknen. Man bringt in das Kölbchen ein abgewogenes Quantum Potasche, setzt wenig Wasser zu, füllt die Glaskugel durch Einsaugen mit Schwefelsäure und wägt den ganzen Apparat. Alsdann lässt man durch Oeffnen des über der Glaskugel angebrachten Quetschhahns die Schwefelsäure allmälig zu der Potasche tropfen. Die dadurch ausgetriebene Kohlensäure entweicht durch das Chlorcalciumrohr in die Luft, nachdem ihr vorher sämmtliche mitgerissene Feuchtigkeit durch das Chlorcalcium entzogen worden war. Schliesslich wird etwas erwärmt, zur Verdrängung sämmtlicher Kohlensäure Luft durch den Apparat gesaugt und nach vollkommenem Erkalten gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht der Kohlensäuremenge, aus der sich das kohlensaure Kali berechnen lässt.

Am genauesten und schnellsten prüft man die Potasche auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kali und Aetzkali nach der maassanalytischen Methode, die in dem folgenden Artikel („Alkalimetrie und Acidimetrie") ausführlicher beschrieben ist.

Zur qualitativen Prüfung der Potasche kann man folgende Proben ausführen. Auf Kalk: man löst eine geringe Menge in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und setzt etwas Lösung von oxalsaurem Kali (Kleesalz) zu. Eine weisse Trübung deutet auf Kalk. Auf Schwefelkalium: man übergiesst wenig Potasche in einem Probirgläschen mit Salzsäure und hält in die entweichenden Gase einen mit essigsaurer Bleilösung befeuchteten Papierstreif. Derselbe bräunt sich, wenn Schwefelkalium in der Potasche ist. Natron erkennt man an der gelben Färbung, welche die Potasche einer Weingeist- oder BUNSEN'schen Flamme ertheilt.

Das Eisen erkennt man in der schwach angesäuerten Probe durch Zusatz von Blutlaugensalzlösung, welche einen blauen Niederschlag (Berliner Blau) bewirkt. Schwefelsäure wird mit salpetersaurem Baryt, Salzsäure mit salpetersaurem Silber in der mit Salpetersäure

angesäuerten Probe nachgewiesen. Zur Nachweisung der Kieselsäure säuert man eine Probe mit Salzsäure an, filtrirt, wenn sie unklar ist, und dampft in einer Porzellanschale zur vollständigen Trockne ein. Ist Kieselsäure vorhanden, so löst sich der Rückstand nicht vollständig klar in verdünnter Salzsäure.

6. Anwendung.

Obgleich die Potasche in ihrer Verwendung zu technischen Zwecken sehr vielfach durch die billigere Soda ersetzt worden ist, erfährt sie dennoch eine ausgedehnte Verwendung zu solchen Zwecken, für welche sie durch kohlensaures Natron nicht ersetzt werden kann. Auch durch Ammoniaksalze sind die Kalisalze, auch die Potasche, theilweise verdrängt worden.

Man verwendet jetzt die Potasche noch zur Fabrication des Kalisalpeters, des böhmischen Krystallglases, als Düngmittel, in den Färbereien und Bleichereien, zur Bereitung von Smalte und von Alaun, zur Darstellung des Cyankaliums, chlorsauren Kalis und anderer Kalisalze.

Alkalimetrie und Acidimetrie.

1. Bereitung der Probesäuren und Probelaugen. 2. Bestimmung des Alkaligehalts käuflicher Soda und Potasche und des Säuregehalts verschiedener Säuren.

1. Bereitung der Probesäuren und Probelaugen.

Die Normal-Oxalsäure muss aus vollkommen reiner, umkrystallisirter Oxalsäure bereitet werden; eine Probe derselben darf auf Platinblech geglüht keinen Rückstand hinterlassen. Man wägt 63 Grms. der lufttrocknen Säure genau ab, giebt sie vorsichtig in einen Literkolben, löst in Wasser, füllt den Kolben bis zur Marke und schüttelt um. 1 C. C. dieser Lösung enthält genau 0,063 Grms. Oxalsäure. Statt 63 Grms. lufttrockner, krystallisirter Oxalsäure kann man auch 45 Grms. bei 100° vollkommen getrockneter Säure in einem Literkolben auflösen. Letztere Lösung hat dann genau dieselbe Stärke wie die erstere.

Statt der Normal-Oxalsäure kann zur Bestimmung der Alkalität von Substanzen auch Normal-Schwefelsäure verwendet werden, nur ist die Bereitung der letzteren etwas umständlicher. Handelt es sich um sehr grosse Genauigkeit, so ist die Normal-Schwefelsäure der Normal-Oxalsäure vorzuziehen, weil erstere Lösung schärfer controlirt werden kann.

Zur Darstellung der Normal-Schwefelsäure verdünnt man etwa 70 Grms. englische Schwefelsäure mit 600 Grms. Wasser und bestimmt den Gehalt des Gemisches an reiner Schwefelsäure nach der folgenden Methode. Man löst 5,3 Grms. frischgeglühten kohlensauren Natrons in einem Kölbchen in Wasser, färbt mit wenig Lackmuslösung blau, erhitzt zum Kochen und setzt aus der Bürette so lange Normal-Säure zu, bis die Flüssigkeit weinroth geworden ist. Durch weiteres Kochen wird dieselbe jedoch wieder blau, worauf man von Neuem vorsichtig Normal-Säure zutropft, bis die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr blau wird. Hat man zur Sättigung von 5,3 Grms. kohlensauren Natrons z. B. 86 C. C. Normalsäure verbraucht, so werden je 86 C. C. auf 100 C. C. verdünnt. Schliesslich wird die Säure

noch einmal controlirt, indem man ein zweites Mal 5,3 Grms. kohlensauren Natrons abwägt und mit der dargestellten Säure neutralisirt. Sind dazu genau 100 C. C. erforderlich, so entspricht 1 C. C. der Normal-Schwefelsäure 0,04 Grms. wasserfreier Schwefelsäure.

Die bei dem obigen, sowie den folgenden Versuchen anzuwendende Lackmustinktur wird in der Weise bereitet, dass man das wässrige, filtrirte Extract von käuflichem Lackmus in zwei gleiche Theile theilt, den einen Theil durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure gerade bis zum Eintritt der Röthung schwach ansäuert, dann mit dem andern Theil vermischt und die Hälfte Alkohol zusetzt. Sie wird in unverschlossenem Gefäss rasch entfärbt, muss desshalb gut verschlossen werden.

Statt Lackmustinktur kann bei allen alkalimetrischen und acidimetrischen Versuchen auch eine Rosolsäure-Lösung verwendet werden. Man stellt die Rosolsäure dar durch Erhitzen von 1½ Theilen Phenol (Carbolsäure) mit 1 Theil Oxalsäure und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure auf 140—150°. Bei Anwendung von wasserhellem Phenol ist die erhaltene Rosolsäure nach dem Waschen mit Wasser ohne weitere Reinigung zu benutzen. Dieselbe wird in Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Kalilauge neutralisirt. Bei der Titration werden der betreffenden Flüssigkeit wenige Tropfen dieser Tinktur zugesetzt. Dieselbe ist purpurroth gefärbt, wird aber durch den geringsten Säure-Ueberschuss schwach gelb.

Die Normal-Natronlauge muss genau von der Concentration sein, dass 1 C. C. derselben 1 C. C. einer Normal-Säure neutralisirt. Zu ihrer Bereitung verdünnt man klar abgesetzte, kohlensäurefreie Natronlauge so weit, dass ungefähr 8 bis 9 C. C. davon 10 C. C. Normal-Säure neutralisiren. Alsdann bringt man 30 C. C. Normal-Säure mittelst einer Pipette in einen Kolben, versetzt mit etwas Lackmuslösung und titrirt dazu so lange von der verdünnten Natronlauge bis die rothe Farbe in's Violette übergeht. Hat man z. B. zur Neutralisation der 30 C. C. Normal-Säure 24 C. C. Natronlauge verbraucht, so müssen je 24 C. C. der letzteren auf 30 C. C., resp. 800 C. C. auf 1000 C. C. verdünnt werden. Man bringt zu diesem Zweck in einen Messcylinder 800 C. C. der Natronlauge, füllt bis zu 1000 C. C. auf und schüttelt um. 1 C. C. dieser Lauge entspricht genau 1 C. C. Normal-Säure, enthält also gerade so viel Natron, um die in einem Cubikcentimeter der Normal-Säure enthaltene äquivalente Menge Säure zu neutralisiren.

Zur Aufbewahrung der Normal-Natronlauge bedient man sich einer Flasche, in deren Hals ein gut schliessender doppelt durchbohrter Kautschukstöpsel sitzt. In der einen Durchbohrung ist ein senkrechtes

Rohr befestigt, das, um das Eindringen der Kohlensäure zu verhindern, mit Stücken von Natronkalk gefüllt ist, in der anderen steckt ein Heber, der bis auf den Boden der Flasche reicht, und mittelst dessen man jederzeit Normal-Natronlauge abziehen kann. Bei Nichtgebrauch ist das äussere Ende des Hebers mittelst Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen.

2. Prüfung des Alkali-Gehalts käuflicher Soda und Potasche, sowie des Säuré-Gehalts verschiedener Säuren.

Der Werth der käuflichen Soda und der Potasche ist bedingt durch die Mengen der betreffenden kohlensauren und fixen Alkalien, welche sie enthalten. Die beiden letzteren können entweder zusammen oder getrennt bestimmt werden.

Bestimmung der Gesammtmenge an kohlensauren und fixen Alkalien in Soda und Potasche. Man kann dabei in der Weise verfahren, dass man eine genau abgewogene Menge (etwa 5 Grms.) der zu untersuchenden Substanz in Wasser löst, Lackmustinktur zusetzt, kocht und Normal-Säure zutitrirt, bis bleibende Röthung eintritt. 1 C. C. der wie oben (S. 565) bereiteten Normal-Säure entspricht:

0,053 kohlensaurem Natron,
0,031 Natron,
0,069 kohlensaurem Kali,
0,047 Kali.

Multiplicirt man die Anzahl der zur Neutralisation verbrauchten Cubikcentimeter mit einer der oben angegebenen Zahlen, so erhält man diejenige Menge kohlensaures Natron oder Natron, resp. kohlensaures Kali oder Kali, die in der angewandten Menge der Substanz enthalten war.

Nach Descroizilles verfährt man in folgender Weise. Etwa 60 Grms. englische Schwefelsäure werden mit 500 Grms. Wasser vermischt und das Gemisch erkalten gelassen. Von dieser Säure titrirt man aus einer Bürette so lange zu einer kochenden Lösung von 5 Grms. wasserfreien, reinsten kohlensauren Natrons, bis dieselbe auch nach längerem Kochen nicht wieder blau wird, sondern weinroth bleibt. Alsdann verdünnt man die ganze Menge der Säure so, dass 50 C. C. davon genau 5 Grms. reines kohlensaures Natron sättigen.

Hatte man z. B. bei der zuerst angestellten Probe zur Sättigung von 5 Grms. kohlensauren Natrons nur 38 C. C. Säure gebraucht, so müssen je 38 C. C. der letzteren auf 50 C. C., oder 380 auf 500 verdünnt werden.

50 C. C. dieser Säure entsprechen demnach:

5,000 Grms. kohlensaurem Natron,
2,925 Grms. Natron,
6,528 Grms. kohlensaurem Kali,
4,452 Grms. Kali.

Wenn man eine dieser Quantitäten abwägt und titrirt, so giebt die Anzahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter direct die darin enthaltenen Procente an kohlensauren, resp. fixen Alkalien an. Bei einer Potasche-Probe wägt man demnach am besten 6,528 Grms. ab, titrirt mit obiger Säure und multiplirt die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 2, um den Procentgehalt an reinem kohlensaurem Kali zu erhalten.

Bestimmung des kaustischen neben kohlensaurem Alkali. Man bestimmt in der zu untersuchenden Soda oder Potasche nach der oben angegebenen Methode zuerst die Gesammt-Alkali-Menge in Form von kohlensaurem Alkali, macht hierauf eine Kohlensäure-Bestimmung (siehe S. 563), berechnet aus der Kohlensäure-Menge das in der Probe enthaltene kohlensaure Alkali und bringt letzteres in Abzug von der Gesammtmenge des in der ersten Probe gefundenen. Die Differenz ist dasjenige Alkali, welches als kaustisches Alkali in der Soda oder Potasche enthalten ist. Bei kohlensaurem Natron multiplicirt man diese Differenz mit 0,7547, wenn man auf Natronhydrat umrechnen, bei kohlensaurem Kali mit 0,8121, wenn man Kalihydrat berechnen will.

Bestimmung des Säure-Gehalts verschiedener Säuren. Man kann diese Bestimmung mittelst der Normal-Natronlauge ausführen, deren Darstellung oben (S. 566) beschrieben ist. Damit die Cubikcentimeter dieser Normal-Natronlauge den Säureprocenten der zu bestimmenden Säuren entsprechen, wägt man von der zu untersuchenden Säure immer die Zehnteläquivalente in Grammen ab. Bei Bestimmung von:

Schwefelsäure	4,0	Grms.
Schwefelsäurehydrat . . .	4,9	„
Salpetersäure	5,4	„
Salpetersäurehydrat . . .	6,3	„
Salzsäure	3,65	„
Essigsäurehydrat	6,0	„
Kryst. Oxalsäure	6,3	„
Kryst. Weinsäure	7,5	„

Da sich jedoch kleinere Mengen, namentlich flüssiger Säuren nicht leicht genau abwägen lassen, wägt man besser die halben Aequivalente in Grammen ab, verdünnt sie genau auf 500 C. C., nimmt davon 100 C. C. mittelst Pipette heraus und titrirt mit der Normal-Natronlauge. Auch hier entspricht die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge den betreffenden Säure-Procenten.

Kalk.

1. Vorkommen der Kalkerde. 2. Zusammensetzung und Eigenschaften. 3. Darstellung des gebrannten Kalks. 4. Anwendung.

1. Vorkommen der Kalkerde.

Die Kalkerde kommt in freiem Zustande nicht in der Natur vor; wohl aber und in grossen Massen chemisch gebunden an verschiedene Säuren. So findet sie sich an Kohlensäure gebunden hauptsächlich in folgenden Formen:

Kalkspath, CaO,CO^2 oder $\left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\}O^2$, ein farbloses, durchsichtiges, häufig auch verschiedentlich gefärbtes Mineral, das rhomboïdrische Krystallform besitzt.

Aragonit, hat dieselbe Zusammensetzung und dieselben chemischen Eigenschaften wie der Kalkspath, krystallisirt aber in rhombischen Formen.

Dolomit oder Bitterkalk, $CaO,CO^2 + MgO,CO^2$ oder $\left.\begin{matrix}(CO)^2\\Ca.Mg\end{matrix}\right\}O^4$, krystallisirt rhomboëdrisch, ist farblos oder weiss, häufiger gelb, grau oder grün oder braun gefärbt. Er bildet ganze Gebirgsmassen.

Marmor, Kreide und Kalkstein sind mehr oder weniger reine kohlensaure Kalke, die ebenfalls, namentlich der letztere, bedeutende Gebirgsmassen bilden. Der Marmor ist in reinstem Zustand vollkommen weiss und von krystallinischem Bruch, häufig ist er jedoch durch beigemischte Metalloxyde oder auch durch organische Substanz gefärbt. Er findet sich in Lagern oder lagerähnlichen Massen in Gneiss, Glimmerschiefer, Thonschiefer und anderen Gesteinen. Besonders schöner Marmor findet sich bei Carrara und Serravezza in Italien. Die Kreide, etwas unreinere kohlensaure Kalkerde als der Marmor, findet sich in der obersten Abtheilung der Kreideformation im nördlichen Frankreich, südlichen und östlichen England, auf den dänischen Inseln, in Pommern etc. Der gewöhnliche Kalkstein bildet derbe, undurchsichtige Massen, welche Lager und Bänke von sehr bedeutender Ausdehnung und Mächtigkeit bilden. Seine Farbe ist je nach seinem Vor-

kommen sehr verschieden: hellgrau bis rauchgrau, gelb bis braun und schwarz. Er enthält fast immer etwas kohlensaure Magnesia, auch Thon etc. beigemischt. Mergelkalkstein wird ein an Thon sehr reicher Kalkstein genannt. Der lithographische Stein ist ein schiefriger Kalkstein, der sich in Bayern findet und zur Lithographie verwendet wird. Die Tropfsteine (Stalactiten und Stalagmiten) der Tropfsteinhöhlen bestehen ebenfalls aus kohlensaurem Kalk. Derselbe war ursprünglich als doppelkohlensaurer in Wasser gelöst. Indem aber letzteres an die Luft trat, gab es die Hälfte der Kohlensäure ab und in Folge dessen schied sich an der betreffenden Stelle der einfach kohlensaure Kalk ab. Auch in Quellen, Bächen, Wasserleitungsröhren etc. erfolgen auf diese Weise Ablagerungen von kohlensaurem Kalk.

Von weiteren wichtigen Kalkverbindungen seien noch die folgenden angeführt:

Gyps, CaO,SO^3+2HO oder $\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\ \Theta a\end{matrix}\right\}\Theta^2+2H^2\Theta$, Anhydrid CaO,SO^3 oder $\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta^2$, Apatit $3CaO, PO^5+CaCl$ oder $CaFl=\left.\begin{matrix}(P\Theta)^2\\ \Theta a^3\end{matrix}\right\}\Theta^3+CaCl^2$ oder ΘaFl^2, Kalksalpeter, CaO,NO^5 oder $\left.\begin{matrix}(N\Theta^2)^2\\ \Theta a\end{matrix}\right\}\Theta^2$, Flussspath $CaFl$ oder ΘaFl^2. Endlich findet sich der Kalk an Kieselsäure gebunden in einer grossen Zahl von Silicaten.

Im Pflanzenreich findet sich der Kalk an verschiedene Säuren gebunden. Die Aschen der Pflanzen enthalten kohlensauren und schwefelsauren Kalk. Im Thierreich kommt er vor gebunden an Kohlensäure in den Korallen, Muscheln, Eierschalen; als kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk in den Knochen.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften der Kalkerde.

Die reine Kalkerde hat die Zusammensetzung: CaO oder $Ca\Theta$, enthält demnach in 7 Gewichtstheilen: 5 Thl. Calcium und 2 Thl. Sauerstoff. Sie bildet eine feste, weisse, amorphe Masse, die nur im Knallgasgebläse geschmolzen werden kann. Spec. Gew. $=2{,}300$. Sie vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter bedeutender Erwärmung mit Wasser zu dem Hydrat: CaO,HO oder $\left.\begin{matrix}Ca\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Man nennt diesen Vorgang Kalklöschen. Vermischt man 2 Thl. reiner Kalkerde mit 1 Thl. Wasser, so steigt die Temperatur des Gemisches auf 300°. Das dabei sich bildende Kalkhydrat, auch Mehlkalk oder gelöschter Kalk genannt, ist ein weisses, feines Pulver, dessen Volumen ungefähr das Dreifache von dem der Kalkerde beträgt. 1 Thl. Wasser löst da-

von 0,0014 Thl. bei gewöhnlicher Temperatur auf, nur die Hälfte bei Siedetemperatur. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung des Kalkhydrates, Kalkwasser genannt, erhält man das Hydrat in krystallisirter Form.

Der gebrannte Kalk, welcher aus dem gewöhnlichen Kalkstein gewonnen wird, ist mehr oder weniger verunreinigte Kalkerde. Er enthält meistens etwas Eisenoxyd, Magnesia, Thon etc., welche Beimengungen sowohl seine Feuerbeständigkeit, als auch seine Energie, sich mit Wasser zu Hydrat zu vereinigen, beeinträchtigen. Beim Liegen an der Luft nimmt der gebrannte Kalk allmälig Wasser und Kohlensäure auf, zerfällt in Folge dessen und wird unwirksam. Er muss desshalb frisch verwendet, oder derart aufbewahrt werden, dass er vor der Feuchtigkeit und der Kohlensäure der atmosphärischen Luft geschützt ist. Den sogenannten Kalkbrei oder Weisskalk erhält man beim Vermischen von 1 Thl. gebranntem Kalk mit 3 Thln. Wasser. Je reiner der hiezu verwendete gebrannte Kalk ist, desto geschmeidiger und fettiger fühlt sich das Product an. Man spricht dem entsprechend von fettem und magerem Kalk, je nachdem er nach dem Brennen mit Wasser einen mehr oder weniger fetten Weisskalk liefert. Auch die Zunahme des Volumens, die der Kalk beim Löschen zeigt, ist von seiner Fettigkeit abhängig: je fetter, desto grösser die Zunahme des Volumens.

Wenn man den Kalkbrei der Einwirkung der Luft aussetzt, so wird er in Folge der Aufnahme von Kohlensäure zu einer festen, harten Masse. Auf demselben Vorgang beruht das Erhärten des Mörtels.

Kalkmilch erhält man beim Verdünnen des Kalkbrei's mit Wasser, wobei aber letzteres zur vollständigen Auflösung des Kalkhydrates nicht ausreichen darf. Sie ist demnach eine Emulsion von festem Kalkhydrat in wässriger Lösung von Kalkhydrat oder Kalkwasser. Da das Kalkwasser aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und dann in Folge der Bildung von kohlensaurem Kalk trübe wird, so muss es in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

8. Darstellung des gebrannten Kalks.

Der gebrannte Kalk wird ausschliesslich durch starkes Erhitzen von in der Natur sich findendem kohlensaurem Kalk dargestellt, eine Operation, welche man Brennen des Kalkes nennt. Dabei findet in Folge der starken Erhitzung eine Spaltung des kohlensauren Kalks in Kalk und Kohlensäure statt, welch' letztere gasförmig entweicht.

$$CaO,CO^2 = CaO + CO^2 \text{ oder}$$

$$\left.\begin{matrix} CO \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2 = CaO + CO^2.$$

100 Thl. kohlensaurer Kalk sollen dabei 56 Thl. gebrannten Kalk liefern. In der Praxis ist dieses Verhältniss meist ein anderes in Folge von Feuchtigkeit und fremden Stoffen, die der Kalkstein enthält.

Als Material verwendet man einen möglichst reinen Kalkstein, der höchstens 2—5 p.C. Verunreinigungen enthält. Denn, wie schon oben erwähnt, nehmen die guten Eigenschaften des gebrannten Kalkes im Verhältniss zu seinen fremden Beimischungen ab. Ferner wird der gebrannte Kalk um so schöner, je fester und härter der Kalkstein ist, aus dem er bereitet wird. Das beste Material wäre aus diesen Gründen der Marmor. Derselbe ist jedoch zu theuer. Man bedient sich desshalb fast immer des gewöhnlichen Kalkstein's, seltener des Mergelkalk's, der Muschelschalen etc. In der Nähe von Paris wird eine Kreide vielfach auf gebrannten Kalk verarbeitet. Dieselbe zersetzt sich beim Brennen in Folge ihrer losen Structur weit leichter als der gewöhnliche Kalkstein.

Das Kalkbrennen kann in *Meilern*, *Feldöfen*, *Gruben* oder eigenen *Oefen* ausgeführt werden.

In *Meilern* wird der Kalk entweder in der Weise gebrannt, dass man ihn mit Brennmaterial abwechslungsweise schichtet, oder dass man die Kalksteinstücke auf eine starke Unterlage des Brennmaterials legt und das Ganze, ähnlich wie die Holzkohlenmeiler, mit Erde, Rasen etc. bedeckt. Auch das Anzünden und die ganze Leitung der Operation wird in derselben Weise ausgeführt wie bei den Holzkohlenmeilern.

In den *Feldöfen* werden grosse Kalksteinstücke zu einer Zündgasse zusammengestellt und die kleineren darübergeschüttet.

Die *Gruben*, welche zum Brennen des Kalkes dienen, werden entweder schichtenweise mit Lagen von Brennmaterial und Kalkstein beschickt, oder der Kalkstein wird in denselben aufgewölbt und unter dem Gewölbe das Brennmaterial verbrannt.

Bezüglich der *Kalkbrenn-Oefen* unterscheidet man solche mit *periodischem* und *continuirlichem* Betrieb.

Kalköfen mit periodischem Betrieb. Dieselben sind noch sehr vielfach in Anwendung und empfehlen sich überall da, wo kein gleichmässiger Verbrauch an Kalk stattfindet, indem es sich aus den oben angeführten Gründen nicht empfiehlt, den gebrannten Kalk längere Zeit aufzubewahren.

Die Oefen, aus feuerfesten Steinen erbaut, haben entweder cylindrische

oder eiförmige Gestalt, sind oben offen und haben unten eine grosse Heizöffnung. Ueber der Sohle dieses Ofens wird aus grossen Kalksteinstücken, aber so, dass die Heizöffnung frei bleibt, ein Gewölbe aufgebaut, welches den eigentlichen Heizraum bildet. Ueber dem Gewölbe werden immer kleinere Kalksteinstücke aufgeschichtet, bis der Ofen davon angefüllt ist. Alsdann wird unter dem Gewölbe durch die Heizöffnung ein leichtentzündliches Brennmaterial eingebracht und angezündet, und auf diese Weise der Kalkstein langsam erwärmt. Dieses langsame Anwärmen ist nothwendig, um ein Zerspringen der das Gewölbe bildenden Kalksteinstücke und ein Zusammenbrechen zu verhindern. Allmälig wird dann mit schwererem Brennmaterial stärker und stärker erhitzt, bis die Kalksteinstücke im oberen Theil des Ofens weissglühen. Alsdann lässt man etwas abkühlen, nimmt den Kalk aus dem Ofen und beschickt von Neuem.

Man hat auch Oefen ganz ähnlicher Art, deren Sohle durch einen Rost mit Aschenfall etc. gebildet ist. Auch hier werden die Kalksteinstücke gewölbartig aufgebaut, das Brennmaterial aber auf dem Rost abgebrannt.

Ein sehr zweckmässiger Ofen mit Rost für periodischen Betrieb ist Fig. 153 abgebildet. Ofenschacht A hat 11,5 Fuss unterer und 10 Fuss oberer Weite, ist 11 Fuss hoch und oben durch das Gewölbe b, das mit Zuglöchern versehen ist, bedeckt; d d sind vier in gleicher Entfernung von einander angebrachte Schüröffnungen, deren jede einen gegen die Ofensohle geneigten Rost enthält, auf welchem das Brennmaterial aufgegeben wird; g ist eine Oeffnung zum Eintragen des Kalks. Letztere ist während des Betriebs vermauert, ebenso h, die Oeffnung zum Ausziehen des gebrannten Kalks; c eine Oeffnung in dem über dem Ofen befindlichen Mantel, durch welche man die Zuglöcher überwachen resp. durch Auflegen oder Abnehmen von Steinen die Gluth nach verschiedenen Seiten des Ofens dirigiren kann.



Fig. 153.

Bei Beschickung des Ofens wird auf der Mitte von dessen Sohle ein Holzpfahl aufgestellt und um diesen herum die Kalksteinstücke aufgebaut. Durch Verbrennen des Holzes entsteht später ein den Zug der Feuerluft regulirender cylindrischer hohler Raum. Die Kalksteinstücke werden so aufgebaut, dass vor und über jeder Schüröffnung ein

freier gewölbter Raum entsteht, in welchem sich die Feuergase sammeln und sich gleichmässiger nach den verschiedenen Theilen des Ofens zerstreuen können. In den ersten 6 Stunden wird nur schwaches Feuer gegeben, später aber immer stärker und stärker gefeuert, bis die gelbe Kalkflamme durch die Gewölbelücken schlägt und im ganzen Ofen eine gleichmässige klare Gluth sich zeigt. Die Brennzeit beträgt 72 Stunden und werden während dieser Zeit mittelst 150—160 Scheffel Steinkohlen (Ibbenbührener) 100 Tonnen (à 4 Berliner Scheffel) Kalk gebrannt.

Fig. 154 ist ein nach den Prinzipien seiner Construction ganz neuer Kalkofen von Swann, welcher 20 p.C. weniger Brennmaterial als die gewöhnlichen erfordern soll, abgebildet. A ist der mittelst des Gewölbes F F überwölbte Kalkofen, B der Feuerraum mit dem aus Eisenstäben - zusammengesetzten Rost ohne Ende c c, der sich um die beiden Walzen a a herumbewegt. D Einfülltrichter für die Kohlen, E Feuercanal, durch welchen die aus dem Ofen entweichenden Gase in die Esse gelangen; b kleiner Wagen, welcher zur Aufnahme der am hinteren Ende des beweglichen Rostes herabfallenden Asche und der Kohks dient.

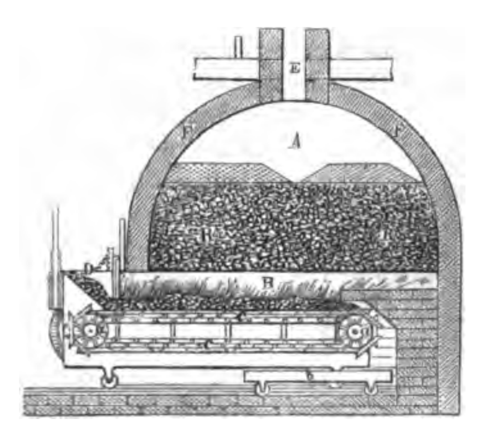


Fig. 154.

Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so wird er nach Beschickung mit den Kalksteinen R R zuerst durch Einleiten heisser Luft aus anderen Oefen vorgewärmt, dann die Feuerung in Gang gesetzt. Als Brennmaterial bedient man sich der Steinkohle, welche bei D aufgeschüttet, auf dem Rost ohne Ende c gerade so rasch durch den Ofen geführt wird, dass sie, am Ende angekommen, vollständig verbrannt ist. Luftzug sowie Zufuhr der Kohle werden durch vorn angebrachte Schieber regulirt.

Derartiger Oefen sind eine grössere Zahl mit einander zu einem System derart verbunden, dass immer die aus dem einen Ofen austretende heisse Luft noch in den folgenden Ofen u. s. f. geleitet werden

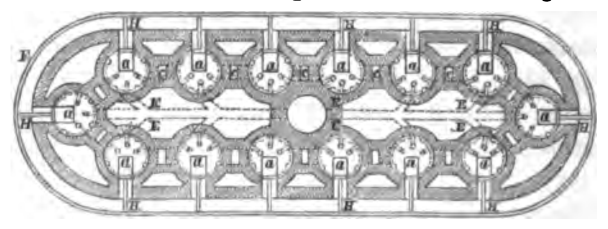


Fig. 155.

kann. Fig. 155 zeigt den horizontalen Querschnitt eines Systems SWANN'scher Oefen (in verkleinertem Massstabe gegenüber Fig. 154). a a sind die einzelnen Oefen, welche durch die Feuercanäle c c... miteinander communiciren. Diese nehmen oben im Gewölbe des Ofens ihren Anfang und münden an der Sohle des nächsten Ofens. Der Canal kann durch einen Schieber verschlossen werden. Derselbe bleibt verschlossen während des Austrocknens des Ofens, wird aber nach beendetem Austrocknen geöffnet, damit die Feuergase in den nächsten Ofen zum Vorwärmen desselben treten können. Während des Vorwärmens entweichen die Gase durch die Feuercanäle E E in den Schornstein. F ist ein Rohr, in welchem heisse Luft circulirt, die durch die Seitenröhren H H in die Feuerräume geleitet wird. Die Erhitzung dieser Luft geschieht wie bei den Hochöfen.

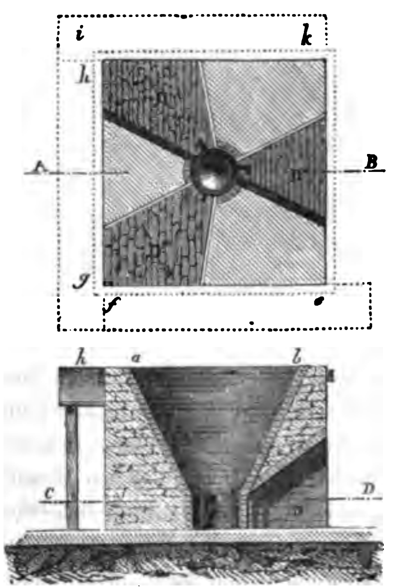


Fig. 156 und 157.

Kalköfen mit continuirlichem Betrieb. Dieselben sind von sehr verschiedener Einrichtung. Fig. 156 und 157 zeigt einen Ofen dieser Art. Derselbe hat in seinem obern Theil trichterförmige, in seinem untern Theil cylindrische Gestalt. Seine grösste Weite bei a b beträgt 4 Meter, seine geringste bei c d nur 1,66 Meter, seine Tiefe bis c d 4 Meter. D, D′, D″, innen 66 Centimeter, aussen 2,66 Meter hohe Ausziehgewölbe, die durch die Ausziehöffnungen mit dem unteren Theil des Ofens communiciren. Letztere sind 50 Centimeter hoch, 40 Centimeter breit und sind

durch einen Zwischenpfeiler in zwei gleichgrosse Hälften eingetheilt. Auf der Sohle des Ofens befindet sich ein Abrutschkegel, der 80 Centimeter hoch ist und an seiner Basis einen Durchmesser von 75 Centimeter hat; e f g h i k ist ein Kanal, durch welchen die austretenden Gase zur Erleichterung der Arbeit entführt werden. Als Brennmaterial bedient man sich einer trockenen Steinkohle oder auch der Kohks. Den Kalkstein zerschlägt man in Stücke von circa 4 Centimeter Dicke und 8—12 Centimeter Breite und Länge.

Um den Ofen in Betrieb zu setzen, bringt man auf seine Sohle etwas trockenes Holz, darauf 4 Hectoliter Steinkohle und darüber 3 Hectoliter Kalksteinstücke. Alsdann schichtet man sechsmal abwechslungsweise eine 3—4 Centimeter dicke Schicht Kohle und eine 16 Centimeter dicke Schicht Kalkstein übereinander, so dass der Ofen davon angefüllt ist und setzt das Holz auf der Sohle des Ofens in Brand. In dem Maasse als das Brennmaterial verbrennt, sinkt der gebrannte Kalk herunter und wird durch die Ausziehöffnungen herausgezogen, während zu gleicher Zeit oben wieder frischer Kalkstein und Brennmaterial aufgegeben werden. Sollte der unten ausgezogene Kalk zu schwach gebrannt erscheinen, so wird die Menge des oben aufzugebenden Brennmaterials vermehrt, und umgekehrt. Man kann in einem derartigen Ofen in 24 Stunden mittelst 45 Hectoliter Steinkohle 108 Hectoliter gebrannten Kalk produciren.

Die Leistungfähigkeit dieses Ofens wird bedeutend erhöht, wenn man ihm bei a b einen 1 Meter hohen cylindrischen und darüber einen 3 Meter hohen conischen Aufsatz giebt, der sich zu einer 2,6 Meter weiten Oeffnung verengert. Ein derartiger Ofen liefert täglich 925 Hectoliter Kalk.

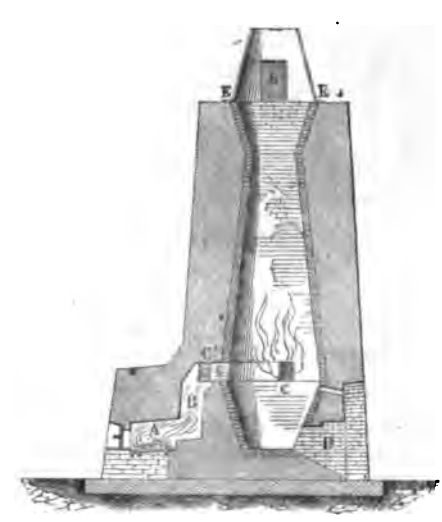


Fig. 158.

Continuirliche Kalköfen mit seitlicher Feuerung. Diese Oefen haben den Vorzug, dass der Kalk nicht mit der Asche der Brennmaterialien vermischt wird. Fig. 158 ist ein derartiger Ofen abgebildet. Die Höhe des Schachtes von der Sohle bis zur Gicht beträgt 6—12 Meter, seine grösste Weite 1,5—3 Meter. A ist der Feuerraum

mit geneigtem Rost, auf welchem Holz, Torf oder Steinkohle gebrannt werden können. Die Feuergase gelangen durch den Fuchs B in den um den Schachtofen in horizontaler Richtung sich hinziehenden Feuerkanal C′ und aus diesem durch drei, in gleicher Entfernung von einander stehenden Oeffnungen C in den Ofen. Höhe dieser Oeffnungen über der Sohle: 1,5—2 Meter. Statt einer können auch drei Feuerungen, für jede Schüröffnung eine, angebracht werden. D Ausziehöffnung, EE Mantel aus Thon, der zur Regulirung des Zuges häufig aufgesetzt wird. G Thüre, durch welche die Beschickung vorgenommen wird. Der Ofen wird, wenn er in Betrieb gesetzt werden soll, von unten angeheizt und erst später von der Seite her erhitzt.

Ein in Rüdorsdorf bei Berlin zuerst in Anwendung gebrachter, jetzt sehr vielfach verwendeter Kalkofen ist Fig. 159 abgebildet. dd Futtermauer aus feuerfesten Steinen, e eine diese umgebende zweite Mauer. Der Zwischenraum zwischen beiden ist mit einem schlechten Wärmeleiter (Asche, Schutt etc.) angefüllt. Höhe des Ofens von der

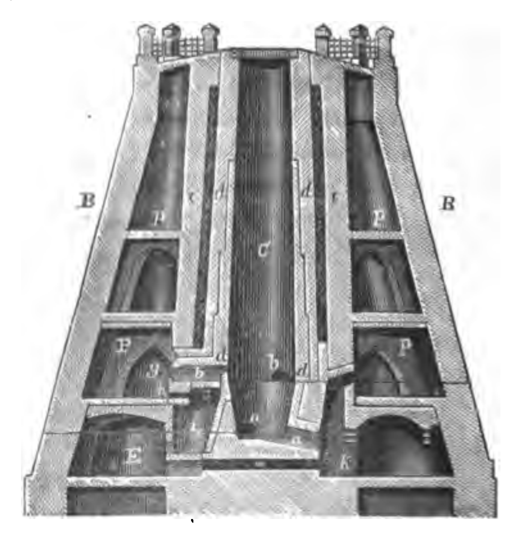


Fig. 159.

Sohle bis zur Gicht circa 38 Fuss, Durchmesser im weitesten Theil 9 Fuss, an der Gicht 6 Fuss, im untersten Theil 6½ Fuss; bb die Feuerungen, 12 Fuss über der Sohle angebracht. Ihre Zahl beträgt für die angegebenen Dimensionen drei, bei Ofen mit grösseren Dimensionen auch vier oder fünf. Sie werden dem entsprechend drei-, vier- und fünfschürige Oefen genannt. Die Oeffnung g der Feuerräume kann durch eine Thür verschlossen werden; bei h zieht die Luft unter den

Rost; i Aschenfall, aus welchem die Asche in das Gewölbe E geschafft wird. BB Umfassungsmauer; k Kanal, durch welchen die Ofengase nach P abziehen; aa Abziehöffnung, die mit einer eisernen Thür verschliessbar ist und nur beim Herausnehmen des Kalks geöffnet wird. Auch dieser Ofen wird zuerst von der Abziehöffnung a aus, und später von den seitlichen Feuerungen bb aus erhitzt. Der Ofen mit drei Feuerungen liefert in 24 Stunden 3000 bis 3600 Kilogr. gebrannten Kalk.

Es sei endlich auch noch der Kalköfen des Departements Mayenne Erwähnung gethan, in welchen das Brennen zu gleicher Zeit mittelst Einschichtung von Brennmaterial und seitlicher Rostfeuerung bewirkt wird.

Die Kalköfen mit Gasfeuerung datiren aus neuester Zeit. STEINMANN hat einen solchen Ofen construirt, bei welchem das Gas in eigenen Generatoren unterhalb des Kalkschachtofens erzeugt und dann durch Theersammler, in welchen sich ein Theil des Theers verdichtet, in den Schachtofen geleitet wird. Der Ofen soll sich besonders für Zuckerfabriken empfehlen, indem sowohl Kalk als Kohlensäure von besonderer Reinheit sind. Als Brennmaterial kann sowohl Steinkohle, als Braunkohle, Torf oder Holz verwendet werden.

Bei nicht richtiger Leitung des Betriebes ist der Kalk entweder nicht vollkommen gebrannt d. h. die grösseren Stücke sind nur oberflächlich gebrannt, der Kern besteht noch aus kohlensaurem Kalk, oder er ist zu stark gebrannt, todtgebrannt. Das Todtbrennen des Kalkes rührt jedenfalls daher, dass sich auf der Oberfläche der Kalkstücke in Folge der zu starken Erhitzung aus der dem Kalkstein beigemischten Kieselsäure und Thonerde eine gesinterte Kruste bildet, welche beim Löschen die Einwirkung des Wassers verhindert, also den Kalk unwirksam macht.

Die umstehende Tabelle enthält eine Nebeneinanderstellung der Analysen fetter und magerer Kalksteinsorten, sowie des daraus producirten gebrannten Kalkes.

4. Anwendung des gebrannten Kalks.

Der Kalk wird in grossen Massen verwendet zur Herstellung des Mörtels. Zu diesem Zweck werden 1 Raumtheil breiiger, eingesumpfter gelöschter Kalk, der ca. 70 p.C. Wasser enthält, mit 2 Raumtheilen Sand und Wasser zu einem steifen Brei untereinander gemengt. Das Erhärten des Mörtels erfolgt in zwei Stadien, dem „Anziehen" und der steinartigen Erhärtung. Das Anziehen ist nur die Folge

		Fette Kalksteine.						
Angewandter Kalkstein.	Kohlensaurer Kalk	97	96,5	98,5	94,5	87,2	74,5	60,7
	Kohlensaure Magnesia	2	2	—	1,6	10	24,3	30,3
	Thon und Eisenoxyd	1	1,5	1,5	3,9	2,8	1,2	3
	Kohlens. Manganoxydul	—	—	—	—	—	—	6
Ausgebrachter gebrannter Kalk.	Kalkerde	96,4	95,4	97,2	91,6	86	78	60
	Magnesia	1,8	1,8	—	1,5	9	20	26,2
	Thon, Eisenoxyd und Manganoxyd . .	1,8	2,8	2,8	6,9	5	2	13,8
		Chateau Landon (S. et M.)	St. Jaques (Jura).	Craie de Paris.	Lagneux bei Lyon.	Vichy (Allier).	Paris.	Villefranche (Aveyron).

des Austrocknens des Mörtels. wobei er sich zusammenzieht, ohne besondere Festigkeit zu erlangen. In dem zweiten Stadium, beim eigentlichen Erhärten, wird der caustische Kalk durch die nach dem Austrocknen eindringende Kohlensäure in kohlensauren Kalk umgewandelt. Nach sehr langer Zeit ist ausserdem auch Bildung von kieselsaurem Kalk, entstanden aus der Kieselsäure des Sandes mit kaustischem Kalk, zu bemerken.

Der Kalk dient ferner zur Darstellung der ätzenden Alkalien (Aetzkali, Aetznatron), des Ammoniaks (Salmiakgeist), in den Seifensiedereien, zur Fällung der Magnesia in Soolmutterlaugen, zur Darstellung des Bleichkalks, des chlorsauren Kali's, gewisser Desinfectionspulver, zum Klären der Sodalösungen, zum Entfernen der Kohlensäure aus Mineralwassern und Ausfällen des kohlensauren Kalkes, der durch die Kohlensäure in Lösung erhalten wird. In bedeutender Menge wird er ferner verwendet zur Darstellung des künstlichen hydraulischen Kalks, zur Reinigung des Leuchtgases mittelst der LAMING'schen Mischung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, zur Zersetzung des Glaubersalzes in den Sodafabriken, zum Bleichen von verschiedenen Geweben, zum Reinigen der Luft in Gräben, Brunnen, Kellern etc., die schädliche Gase (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff) enthalten, bei der Herstellung der Indigoküpen, zum Einkalken des Getreides, zum Scheiden des Zuckersaftes, sowie beim Raffiniren des Rohzuckers. In grossen Massen wird er ferner verwendet bei der Glasbereitung, der Verarbeitung des rohen Holzessigs auf Holzgeist und Essigsäure, der Darstellung des Alauns aus Kryolith, der Stearin-Fabrikation, als Zusatz zur Schlackenbildung in den Eisenhochöfen und bei anderen metallurgischen Prozessen, zum Enthaaren der Häute in der Gerberei, bei der Herstellung des DRUMOND'schen Lichtes, bei der Darstellung einer grossen Zahl organischer Säuren (Citronensäure, Weinsäure etc.), zum Reinigen des Kampfers, zum Conserviren der Eier (durch Kalkwasser), der Früchte (durch Kalkpulver), zur Darstellung des rectificirten Alkohols, zur Herstellung der verschiedenenen Kitte, als Polirmittel, zum Anstreichen (Weissen) der Wände und als Zusatz bei Herstellung verschiedener Malerfarben, zum Hervorbringen des Orseille-Farbstoffs, zur Entfernuug von Schimmel und Säure aus den Gährbottichen, zum Kalken des Bodens. Vielfach findet der gebrannte Kalk endlich in chemischen Laboratorien Anwendung.

Gyps.

1. Vorkommen. 2. Zusammensetzung und Eigenschaften des Gypses. 3. Brennen des Gypses. 4. Gehärteter Gyps. 5. Anwendung.

1. Vorkommen.

Der Gyps kommt sehr häufig in der Natur vor, besonders in Begleitung von Steinsalz. Er findet sich seltener in einzelnen wasserklaren ungefärbten Krystallen des monoklinischen Systems, zuweilen in grossen Krystallen, welche aus sehr dünnen übereinandergelagerten Blättchen bestehen, als Marienglas oder Fraueneis; häufig auch in sehr feinkörnig krystallinischen weissen durchscheinenden Massen als Alabaster, am häufigsten in gröberen krystallinischen Massen als gewöhnlicher körniger Gyps, in faserigen dichten Massen als Fasergyps etc. Erwähnt sei auch das Vorkommen des in Wasser gelösten Gypses. Die Härte der terrestrischen Wasser ist meist von dem Gypsgehalt derselben abhängig. Beim Verdampfen eines derartigen Wassers in den Dampfkesseln und anderen Apparaten scheidet sich der Gyps in fester Form als Kesselstein oder Pfannenstein ab.

Anhydrit ist wasserfreier Gyps, der selten krystallisirt, meist in derben dichten Massen vorkommt.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften des Gypses.

Dem Gyps kommt die Formel $CaO,SO^3 + 2HO$ oder $\left.\begin{matrix}SO^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + 2H^2O$ zu, er ist also wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk. Er ist in Wasser ziemlich schwer löslich: 100 Theile Wasser lösen bei 0° nur 0,205 Theile, bei 12° 0,237, bei 35° 0,254, bei 50° 0,251, bei 100° 0,217 Theile davon auf. Die Löslichkeit des Gypses ist demnach am grössten bei + 35°, sie nimmt von da mit steigender Temperatur mehr und mehr ab.

Leichter löslich als in Wasser ist der Gyps in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Auch concentrirte Schwefelsäure löst Gyps in beträchtlicher Menge auf. Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium, Salmiak etc. erhöhen die Löslichkeit des Gypses.

Wenn der Gyps auf 100° erhitzt wird, giebt er zuerst 15 p.C. seines Wassers ab; um das letzte Wasser auszutreiben, muss er bis auf 170° erhitzt werden. Der durch Erhitzung von Wasser befreite

Gyps wird gebrannter Gyps genannt. Dieser letztere hat die Fähigkeit, beim Zusammenbringen mit Wasser, indem er sich damit unter Erwärmung chemisch verbindet, zu erhärten, er wird dadurch gelöscht. Todtgebrannt nennt man einen Gyps, der in Folge zu starken Brennens eine Sinterung erlitten hat und nun nicht mehr im Stande ist, Wasser aufzunehmen, der also nicht mehr mit Wasser erhärtet. Er verhält sich dann wie der natürlich vorkommende wasserfreie schwefelsaure Kalk: der Anhydrit.

Das Erhärten des gebrannten Gypses beim Löschen beruht auf der chemischen Bindung von Wasser. 1 Molekül gebrannter Gyps (68 resp. 136 Theile) nimmt 2 Moleküle Wasser (18 resp. 36 Theile) auf, während ein weiterer Antheil Wasser von dem sich bildenden Haufwerk krystallisirten Gypses mechanisch eingeschlossen wird.

Der Grad der Härte des gelöschten Gypses hängt zum Theil davon ab, dass beim Löschen nicht mehr Wasser als nöthig zugesetzt wurde, zum Theil aber auch von der Beschaffenheit des ungebrannten Gypses. Den besten Gyps liefert derjenige Stein, der aus einzelnen dichten, körnigen Kryställchen besteht, nur mit wenig kohlensaurem Kalk und Spuren von Thon gemengt ist.

Gehörig gebrannt, absorbirt ein solcher Gyps unter gelinder Erwärmung im Moment des Gestehens nicht zu viel Wasser (bei gutem Gyps etwa das gleiche Volumen) und wird sehr dicht und hart. Dichter oder fasriger und blättriger Gyps absorbiren dagegen nach dem Brennen viel mehr Wasser, werden aber auch weniger fest. Die Ursache liegt darin, dass der letztere, aus sehr feinen Theilen bestehend, sich gleichmässig und gleichzeitig durch die ganze Masse löscht, er dehnt sich daher am meisten aus, und die einzelnen Theile sind lockerer, weniger dicht zusammengedrückt. Bei dem körnigen Gyps, der auch noch nach dem Brennen diese Beschaffenheit hat, löscht sich zuerst nur die Oberfläche der einzelnen Körner und erhärtet, während das Wasser nur ganz langsam in das Innere derselben eindringt. Die inneren Theile löschen sich desshalb erst später, können sich aber, da dann die Oberfläche schon erstarrt ist, nicht mehr ausdehnen und das Ganze wird fester.

Wird gelöschter und erhärteter Gyps zerrieben und von Neuem mit einem gleichen Volumen Wasser angerührt, so gesteht er nach kurzer Zeit wieder, zeigt aber eine geringere Härte als zuvor. Auf dieselbe Weise kann man ihn dann noch zum dritten, vierten, ja sogar fünften Mal behandeln; um so öfter je besser der Gyps ist. Es ist dies ein einfaches Mittel, sich von der Güte desselben zu überzeugen. Ein guter Gyps kann fünf Mal nacheinander mit seinem gleichen Volumen Wasser versetzt werden, bis er zuletzt einen kaum noch ge-

stehenden Brei bildet, der beim Umkehren des Gefässes fast schon fliessend ist, während ein weniger guter Gyps vielleicht schon beim zweiten oder dritten Wasserzusatz dieselbe Consistenz erhält.

Aus der Eigenschaft des gebrannten Gypses, Wasser mit Energie zu binden, erhellt, dass derselbe, um wirksam zu bleiben vor feuchter Luft geschützt aufbewahrt werden muss.

8. Brennen des Gypses.

Das Brennen des ordinären Gypses wird schon seit sehr langer Zeit in den sogenannten Gypsöfen, deren einer, Fig. 160, abgebildet ist, ausgeführt. Sie bestehen aus nur drei Umfangsmauern, welche mit einem Dachgerüst von Holz oder Eisen mit Ziegeln lose überdeckt sind. Die Arbeiter setzen in diesem Raum die grösseren Gypsstücke so auf, dass sie mehrere nebeneinander liegende Gewölbe von 33 bis 45 Centimeter Oeffnung bilden von der ganzen Tiefe des Raumes, jedes Gewölbe von dem nächsten nur durch zwei grosse Gypsblöcke getrennt. Auf diese Gewölbe werden nach oben immer kleinere Gypsstücke gebracht.


Fig. 160.

Man heizt mit trockenem Holz (Reisig u. drgl.). Die Flamme dringt in die Zwischenräume der Gypssteine. Sobald sie bis zur halben Höhe des Meilers gedrungen ist, bedeckt man denselben noch mit kleinern Steinen. Ist der Gyps nach 10 bis 12 Stunden hinlänglich gebrannt, so hört man mit dem Feuern auf und bedeckt die Masse mit pulverigen Gypsabfällen aus dem Steinbruch. Diese letzteren werden dann auch noch zum Theil gebrannt und so die Ausbeute vermehrt. Nach 5 bis 6 Stunden werden die Gewölbe eingerissen und die Steine, nachdem sie erkaltet in Stücke zerschlagen sind, zum Verkauf in Säcke gebracht.

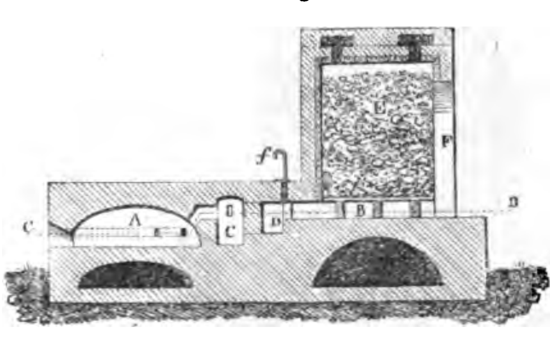
Diese Art des Brennens ist natürlich sehr unvollkommen. Untersucht man die Gewölbsteine, so findet man, dass sie auf der Oberfläche todtgebrannt sind, während der innere Kern noch nicht gar gebrannt ist. Beides ist nicht zu vermeiden und es ist nur die Aufgabe beim Brennen in diesen Oefen, dafür zu sorgen, dass die Masse, welche todtgebrannt und ungar ist, nicht zu gross sei, so dass der gebrannte Gyps im Ganzen noch gehörig plastisch ist.

Bessere Resultate liefern die Schachtöfen. Sie können von sehr verschiedener Construction sein. Man hat hauptsächlich zu unterscheiden zwischen Oefen mit continuirlichem und mit periodischem Betrieb.

Die Schachtöfen mit continuirlichem Betrieb sind selten in Anwendung, weil die Leitung derselben ungewöhnliche Vorsicht erfordert. Sie können von ähnlicher Einrichtung sein, wie die Kalköfen. (Fig. 156 und 157.)

Schachtöfen mit periodischem Betrieb. Dieselben sind an sehr vielen Orten eingeführt. Sie haben entweder die Gestalt eines abgestumpften Kegels, ähnlich wie Fig. 153, oder wohl auch die eines Würfels mit abgestumpften Kanten, Cylinderform etc. Die Beschickung der Oefen wird in der Weise ausführt, dass auf der Sohle derselben zwei Feuerkanäle, gebildet aus grösseren Steinen, entstehen, die dazu dienen, den Ofen durch die Schüröffnungen in Brand zu setzen. Darauf schichtet man abwechselnd Lagen von Brennmaterial und von Steinen, bis der Ofen vollständig damit angefüllt ist. An manchen Orten schichtete man über den schon gefüllten Ofen noch einen meilerartigen, bis 12 Fuss hohen Aufsatz aus Steinen und Brennmaterial. Zur Inbetriebsetzung wird auf den Rosten der Schüröffnungen Feuer angemacht und hier 1—1 ½ Tage unterhalten. Die Verbrennung pflanzt sich durch die Feuerkanäle auf das eingeschichtete Brennmaterial fort und der ganze Ofen geräth in Brand. Nach dem vollständigen Abbrennen werden die gewölbten Feuerkanäle eingestossen u. wird der gebrannte Gyps, nachdem er erkaltet, herausgenommen.

Gypsbrennöfen mit Benützung der aus Kohksöfen abziehenden Feuerluft. Da der Gyps z. Brennen keine sehr hohe Temperatur braucht, so lässt sich auch zuweilen eine sonst verloren gehende Wärme zu diesem Zweck benützen, so namentlich die der Kohksöfen. Fig. 161 und 162 zeigt eine der-



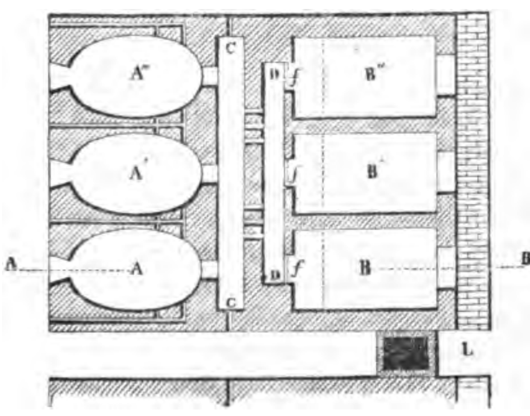


Fig. 161 u. 162.

artige Einrichtung für mehrere nebeneinanderstehende Kohksöfen mit ebensovielen Gypsöfen. A A′ A″ sind die Kohksöfen, aus welchen die Feuergase in den gemeinsamen Kanal C geleitet werden. Von hier gelangen sie durch D und die Oeffnungen f in die Räume B B′ B″ unter den Rosten der Gypsöfen E, durchdringen die auf dem Rost liegende Gypsmasse, sammeln sich mit den Wasserdämpfen aus dem Gyps wieder in Kanälen, die über die Oefen hinweglaufen und entweichen endlich durch die gemeinsame Esse L. F Oeffnung zum Beschicken und Entleeren.

Gypsbrennofen von Dumesnil. Derselbe ist Fig. 163 im Durchschnitt versinnlicht. A gemauerter Unterbau des Ofens; B Ofen,



Fig. 164. Fig. 165.

Fig. 163.

unter der Ofensohle befindlich; b′ Kanal zum Einführen des Brennmaterials; b″ Oeffnung für Zuleitung der Luft unter den Rost, sowie zum Herausziehen der Asche; c c, 6 bis 8 Kanäle, durch welche die Feuerluft aus dem Feuerraum B in den Brennraum D geleitet wird. Diese Kanäle endigen auf der Ofensohle unter ebensovielen gusseisernen Hauben i (Fig. 164 und 165) mit circa 20 bis 30 seitlichen Schlitzen, durch welche die Feuerluft in den Brennraum tritt; f Oeffnung zum Einbringen der ersten Partie der Steine, sowie zum Dechargiren des Ofens; f′ eine zweite Oeffnung, um die Beschickung zu vollenden; g g kleine Kamine, welche zu Anfang der Operation, wobei grosse Massen von Wasserdämpfen entweichen, offen erhalten, dagegen später

geschlossen werden, wenn der Hauptkamin zur Entführung der Dämpfe hinreicht.

Die Gypssteine, von einer durchschnittlichen Dicke von 12 Centimetern, werden aufrecht und so in den Ofen gesetzt, dass die grösseren nach unten, die kleineren nach oben zu liegen kommen.

Ein derartiger Ofen von 5 Meter Durchmesser und 3 Meter Höhe, also einem ungefähren Cubikinhalt von 30—35 Cubikmeter, liefert in 12 Stunden die folgende Ausbeute und berechnen sich die Kosten folgendermassen:

30 Cubikmeter Gypssteine à 1 Fr. 50	45	Fr.	— C.
Transportkosten 1 Fr.	30	„	— „
Einsetzen der Steine in den Ofen	7	„	50 „
Brennmaterial	41	„	— „
Entleeren des Ofens und Mahlen des Gypses . .	22	„	50 „
Lohn für den Heizer	8	„	50 „
Das Brennen von 30 Cubikmeter Gyps kostet	154	Fr.	50 C.

1 Cubikmeter kostet demnach 5 Fr. 15 C.

Der nach den angeführten Methoden gebrannte Gyps ist untauglich zu feineren Arbeiten, z. B. um bessere Abgüsse darzustellen, denn hiezu braucht man einen weissen und namentlich einen sehr plastischen Gyps. Hiezu ist es nöthig, den Gyps sehr vorsichtig zu brennen, und besonders auch zu vermeiden, dass sich die Asche der Brennmaterialien mit demselben vermischen.

Brennen des Gypses für Abgüsse und andere feinere Verwendungen. Man brennt den Gyps zu diesen Zwecken häufig in feingepulvertem Zustand in der Weise, dass man ihn in Metallkesseln unter Umrühren erhitzt. Auch in Cylindern aus Gusseisen mit Rührvorrichtung kann diese Erhitzung des gepulverten Gypses ausgeführt werden.

Häufig brennt man reinen Gyps auch in gewöhnlichen Backofen. Diese werden bis zu beginnender Rothgluth erhitzt, das Brennmaterial und die Asche werden sorgfältig herausgenommen und der Gyps in Form von möglichst gleichdicken (etwa 5 Centimeter) Platten auf die Ofensohle gelegt. Bei dieser Art des Brennens verwendet man am besten einen körnig-krystallinischen, nicht zu dichten Gyps. Da der Ofen nicht zu heiss ist, seine Temperatur durch die Steine selbst sinkt, ist auch ein Todtbrennen des Gypses nicht zu befürchten. Man lässt denselben so lange im Ofen, bis eine Probe beim Zerbrechen sich durch und durch gebrannt zeigt.

4. Gehärteter Gyps.

Mancher Gyps giebt nach dem Brennen und Löschen eine sehr weiche Masse, aber auch selbst der beste Gyps ist nach dem Erhärten nicht sehr hart und lässt sich noch leicht ritzen. Erst in neuerer Zeit hat man Mittel gefunden, einen härteren und zugleich weniger löslichen Gyps darzustellen. Man brennt zu diesem Zweck Gypsstücke von der Grösse einer Faust in passenden Oefen bei nahe dunkler Rothglühhitze. Der gebrannte Gyps wird dann in eine circa 35° warme Lösung von Alaun (12 p.C. dieses Salzes enthaltend) gebracht, nach 2—3 Stunden wieder herausgenommen, abtropfen gelassen, bei gelinder Wärme getrocknet und dann zum zweiten Mal auf gleiche Weise wie zuerst gebrannt. Der zweimal gebrannte Gyps wird gemahlen und gesiebt. Beim Gebrauch rührt man ihn mit Wasser oder besser mit einer 7—8procentigen Alaunlösung an. 100 Theile des alaunhaltigen Gypses erfordern nur 55 bis 67 Theile Flüssigkeit, um einen flüssigen Brei zu geben, während ein guter gewöhnlicher Gyps 67 bis 100 Theile Wasser erfordert. Während dieser aber schon in 15 bis 17 Minuten erstarrt, wird jener erst in 55 bis 60 Minuten fest. Der alaunhaltige Gyps ist aber, wenn fest geworden, sehr viel härter als gewöhnlicher Gyps, er hat fast die Härte des Marmors und verträgt mässige Schläge mit dem Hammer, wobei die Masse klingend ist. Auch in Wasser löst er sich wenig auf, daher Abgüsse von Alaungyps ohne alle Be-Beschädigung abgewaschen werden können.

Die Ursache dieser Wirkung des Alauns auf den Gyps ist noch nicht nachgewiesen. Wahrscheinlich bildet sich ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Kali, welches die angegebenen Eigenschaften hat.

Statt des Alauns sind auch schon andere Salze vorgeschlagen worden: Borax, Wasserglas, kohlensaures Kali, Seignettesalz etc., aber bis jetzt noch mit wenig Erfolg.

Knaur und Knop empfehlen, die Gypsgegenstände zum Zwecke oberflächlicher Härtung mit dem Gemisch einer Kali-Wasserglaslösung und einer Lösung von geronnener Milch in Kalilauge zu bestreichen. Auch diese Gegenstände können ohne Gefahr mit Wasser gewaschen werden.

5. Anwendung des Gypses.

Der Gyps wird in ungebranntem Zustand nur selten verwendet: ausnahmsweise zu Bausteinen, die aber wegen der Löslichkeit des Gypses in Wasser nur wenig haltbar sind; als Alabaster zu Vasen, Tischplatten etc.; als Pulver zum Zersetzen des kohlensauren Am-

moniaks behufs Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak; als Düngmittel, doch wird hiezu der gebrannte Gyps, weil leichter fein zu vertheilen, vorgezogen. Sehr vielfach werden auch Farbstoffe, Mehl, Salz und chemische Präparate mit gepulvertem Gyps versetzt und verfälscht.

Der in der Natur sich findende Anhydrit wird manchmal zur Herstellung von Vasen, Gesimsen etc. benützt.

Sehr verbreitet ist die Anwendung des gebrannnten Gypses. In sehr grosser Menge wird er verwendet als Mörtel, für Herstellung von Plafonds, von Gesimsen, Ornamenten etc. Mit keiner anderen Substanz kann man so schnell und wohlfeil vergiessen und verkitten. Durch Giessen des Gypses kann man Platten mit Nuten und Zapfen darstellen, die zur Herstellung ganz trockener Zwischenwände dienen. Hiezu kann man dem Gyps alten Gypsmörtel, Steinkohlenasche, Scherben von gebrannten Thonwaaren, Abfälle von Backsteinen u. dergl. zusetzen, um die Masse wohlfeiler zu machen. Brauchbare Bausteine erhält man nach Dumesnil auf folgende Weise. Man vermischt 7 Kilogramm Alaun, mit 6 Kilogramm Mehlkalk, 1 Kilogramm gelbem Ocker und giebt das Ganze in 500 Liter Wasser, setzt dazu 1 Kilogr. Leim, der in 5 Liter warmem Wasser gelöst ist, übergiesst mit dieser Flüssigkeit circa 900 Liter Gyps und mischt zu gleicher Zeit noch 450 Liter reinen Flusssandes bei. Der erhaltene Brei wird in Formen gegossen und nach dem Erstarren noch getrocknet. Um diese Steine gegen die auflösende Wirkung des Regenwassers zu schützen, werden sie dreimal mit einer Kali-Wasserglaslösung von 20—26° B. bestrichen.

Allgemein bekannt ist die Anwendung des Gypses zu allerhand Abgüssen: Medaillen, Statuetten, Büsten etc. Man bildet Gypsformen, um Abgüsse in Gyps oder auch in Metallguss zu erhalten, wie auch zur Herstellung von Büsten, Reliefs etc. auf galvanoplastischem Weg. Im letzteren Fall werden die Gypsformen mit einem Gemisch von Wachs und Harz, oder von Unschlitt und Harz getränkt und die Oberfläche noch mit Graphit oder durch einen Ueberzug von Silber leitend gemacht.

Zur Herstellung des Gypsmarmors, sogenanntem Stuck oder Stucco für Wände, Säulen etc. wird auf gröberen Gypsgrund eine Masse von reinem und feinem Gyps, mit Leimwasser angemacht, aufgetragen und nach dem Trocknen mit ebenem Bimsstein polirt. Die noch bleibenden Poren werden mit einem mittelst starken Leimwassers angemachten Gypsbrei ausgefüllt, nach dem Austrocknen mit einem sehr dünnen Brei aus Gyps und starkem Leimwasser überfahren, nach dem zweiten Trocknen mit Tripel mittelst eines Polsters von Leinwand polirt, dann mit etwas Oel überstrichen und endlich mit

Tripel und Oel fertig polirt. Durch Zusatz von Mennige, Indigo, Umbra, Kienruss und anderen sogenannten Erdfarben zum Leimwasser, womit der Gyps angerührt wird, erhält man beliebig gefärbten Stuck. Bildet man aus den einzelnen gefärbten Gypsmassen flache Kuchen, die man von verschiedener Farbe aufeinanderlegt, so erscheint der Querdurchschnitt gebändert. Werden diese Schichten auf einem Grunde durcheinander verzogen und ausgebreitet, so erscheint die Fläche marmorirt (sogenannter künstlicher Marmor).

Das Enkaustiren der Gypsabgüsse oder die Herstellung durchscheinender Gypsgegenstände geschieht in der Weise, dass man das betreffende Stück auf circa 88° erwärmt und es dann kurze Zeit in geschmolzene Stearinsäure eintaucht. Den Glanz erzeugt man nach dem Erkalten durch Bürsten. Statt Stearinsäure kann auch Paraffin genommen werden.

Formen von Gyps dienen ihrer Porosität wegen häufig zum Formen von Porzellan, von Retorten, Röhren und dergl., namentlich auch der Lithophanien. Diese Formen saugen das Wasser ein, trocknen die Porzellanmasse aus und machen sie dadurch fest. Des Einsaugungsvermögens wegen braucht man den Gyps zum Trocknen von Farbenbrei, von Salzmehl, von Hefe etc. Gyps dient ferner als Kitt zum Verschliessen von Glasflaschen mit Glasstöpsel. Als Gypskitt zum Zusammenkitten zerbrochener Gypsbüsten etc. verwendet man häufig mit Alaunwasser angemachten Gyps. Auch Gyps, mit Gummiwasser angemacht, wird vielfach zu diesem Zweck verwendet.

In der Landwirthschaft äussert die Anwendung des Gypses oft die günstigste Wirkung, besonders bei den Hülsenfrüchten, Liliaceen u. a. Pflanzenfamilien. Gebrannt und an der Luft gelöscht, dann bei feuchtem Wetter auf's Land gestreut, scheint er besonders günstig zu wirken, zum Theil durch seine eigenen Bestandtheile, zum Theil durch Fixirung des Ammoniaks und der Ammoniaksalze aus Luft und Regenwasser, zum Theil wohl endlich durch Umsetzung mit Magnesia- und Kalisalzen. Auf die Hectare Feld werden 100 bis 500 Kilogramm Gyps genommen. Man vertheilt wohl auch den Gyps in Urin und mengt ihn mit dem Dünger. Er wirkt hier auch durch Bildung von nicht flüchtigem schwefelsaurem Ammoniak.

Leichteren weissen Weinen setzt man wohl 2 bis 3 Tausendstel Gyps zu, um die Gährung zu verlangsamen und das Sauerwerden zu verhindern. Auch zur Verstärkung schwacher Weine wird er verwendet. Er bindet dabei einen Theil des Wassers und bewirkt so eine relative Vermehrung des Alkoholgehaltes.

Der gehärtete Gyps wird wie der gewöhnliche Gyps zu Statuetten, Abgüssen etc. verwendet. Er ist, um darauf zu malen, geeigneter als der gewöhnliche, weil er dichter ist und weniger einsaugt.

Es kommt im Handel ein Präparat unter der Benennung Pearl hardening, ein ähnliches unter der Benennug Annalin vor, welches in den Papierfabriken als Zusatz zu Ganzzeug gegeben wird. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus Gyps, welcher als Nebenprodukt bei der Kohlensäurebereitung in England gewonnen wird. Dort fällt man die Chlorcalciumlauge, von der Einwirkung der Salzsäure auf Kalk, mit Schwefelsäure aus, filtrirt den gefällten Gyps auf ein Baumwolltuch, wäscht ihn mit verdünntem Kalkwasser aus und presst den Niederschlag in leinenen Presssäcken aus. Die aus den Presssäcken genommenen Kuchen enthalten noch circa 40 p.C. Wasser und kommen ohne Weiteres in den Handel.

Hydraulischer Kalk (Wasserkalk).

1. Eigenschaften.

Es giebt gewisse Kalksteine, welche die merkwürdige Eigenschaft zeigen, dass wenn man sie nach dem Brennen mit Wasser zu einem Teig anrührt, sie allmälig zu einer steinharten Masse erstarren. Diese Erstarrung findet in demselben Masse statt, wenn man den mit Wasser angerührten Kalk unter Wasser bringt, wesshalb dieser Kalk zu Wasserbauten etc. angewendet wird. Er wird aus diesem Grunde hydraulischer Kalk, auch Wasserkalk, häufig, aber unrechterweise, Cement oder Cäment genannt.

Die hydraulischen Kalksteine enthalten nebst Kalk als wesentlichen Bestandtheil mindestens 10 p.C. durch verdünnte Säuren aufschliessbare Kieselsäure. Diese ist entweder schon als solche vorhanden, oder sie wird beim Brennen des hydraulischen Kalkes aus in dem Kalkstein enthaltenen Silicaten gebildet. Desshalb liefern auch Kalksteine, welche derartige Silicate enthalten, beim Brennen ebenfalls hydraulischen Kalk. Am häufigsten wird zur Darstellung des letzteren ein Kalkstein verwendet, welcher einen beträchtlichen Gehalt an Thon (kieselsaure Thonerde) zeigt. Die Menge des Thons variirt sehr beträchtlich. Ein Kalkstein mit 10—20 p.C. liefert einen mageren, ein solcher von 20—30 p.C. Thongehalt einen guten hydraulischen Kalk.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass der gewöhnliche hydraulische Kalk im Wesentlichen zu betrachten ist als ein Gemisch von gebranntem Kalk mit aufschliessbarer kieselsaurer Thonerde. Da sich nun derartige Thonerdesilicate in der Natur häufig schon fertig gebildet vorfinden, z. B. als Trass, Puzzolane, Santorinerde, so können durch Vermischen derselben mit der nöthigen Menge reinen gebrannten Kalkes künstliche hydrauliche Kalke dargestellt werden. Den Zusatz, welchen man einem gebrannten Kalk gibt, um ihn in hydraulichen zu verwandeln, nennt man eigentlich Cäment oder Cement. Man unterscheidet hiebei auch wieder zwischen natürlichen Cementen,

wie Trass etc. und künstlichen Cementen, wie z. B. gewisse Thone, die man durch Glühen in Cement verwandeln kann, Ziegelmehl, Schlacken etc.

Der Vorgang beim Erhärten des hydraulischen Kalkes wurde schon auf die verschiedenste Weise zu erklären versucht. Soviel scheint jetzt festzustehen, dass dabei zwei Momente in Betracht kommen: 1) Die Bildung von Silicaten und Aluminaten, 2) die Entstehung von Hydraten der Silicate. Beide Momente sind auf die Wirkung des Wassers zurückzuführen. Wenn nämlich der hydraulische Kalk mit Wasser in Berührung kommt, so bildet der gebrannte Kalk zunächst Hydrat und löst sich dann allmälig im Wasser auf. Das gebildete Kalkwasser wirkt auf den aufgeschlossenen Thon (Cement) in der Weise, dass sich kieselsaurer Kalk und Kalk-Aluminat bilden. Der kieselsaure Kalk bindet seinerseits wieder Wasser und wird zu wasserhaltigem Silicat.

Ausser dem Thon sind jedoch auch noch andere Bestandtheile des hydraulischen Kalks von Einfluss auf seine Güte. Magnesia begünstigt, wenn sie in nicht zu grosser Menge vorhanden ist, die hydraulische Eigenschaft des Kalkes. Es muss dabei jedoch beim Brennen sehr vorsichtig verfahren werden. Die Magnesia bildet beim Erhärten höchst wahrscheinlich in geringer Menge kieselsaure Magnesia und Magnesia-Aluminat. Eisenoxydul wirkt, wenn nicht in zu grosser Menge vorhanden, nicht schädlich, nach Einigen sogar sehr günstig. Schädlich ist dagegen ein einigermassen beträchtlicher Gehalt an Eisenoxyd. Die Alkalien sollen vermöge ihrer lösenden Wirkung gegenüber Kieselsäure und Thonerde, wodurch sie die Verbindung dieser Stoffe mit Kalk befördern, günstig wirken. Ein zu grosser Gehalt von Kieselsäure und besonders an Quarzsand wirkt ungünstig, indem namentlich der letztere weniger leicht und nur bei stärkerer Hitze aufgeschlossen wird, wobei leicht nachtheilige Veränderungen eintreten können.

Der hydraulische Mörtel darf zu seiner Erhärtung keine zu lange Zeit brauchen. Das erste Stadium, das Erstarren oder sogenannte Abbinden, soll bei gutem Cement in Süsswasser nicht länger als 1/2 bis 1 1/2 Stunde dauern. Im Seewasser währt dieser Process etwas länger: 2—3 Stunden. Guter Cement zeigt ferner beim Abbinden eine Temperaturerhöhung von 1/2 bis 1 1/2° R. im Süsswasser, 1/4 bis 1° R. im Seewasser. Es gibt Cement, welcher sich gar nicht und solcher, welcher sich zu stark erwärmt. Während des Erhärtens soll guter Cement sein Volumen nicht vergrössern, „treiben", so dass wenn man ein Medecinfläschchen mit hydraulischem Mörtel füllt und längere Zeit unter Wasser liegen lässt, dasselbe nicht gesprengt wird.

Frisch gebrannter Cement erhärtet langsamer als solcher, der einige Zeit in wohlverschlossenen Kisten oder Fässern gelagert hat. Es findet dabei zuerst ein Schwinden, nach etwa 14 Tagen eine Vermehrung seines Volumens statt. Nach 2 bis 3 Wochen hat er seine grösste Güte erlangt.

2. Darstellung des hydraulischen Kalks.

Es lassen sich die folgenden drei Methoden der Gewinnung des hydraulischen Kalks unterscheiden:

1) Aus natürlichen hydraulischen Kalksteinen (Romancemente).
2) Aus gebranntem Kalk mit natürlichen und künstlichen Cementen.
3) Aus Gemengen von ungebranntem Kalk und Thon (Portlandcemente).

Darstellung des hydraulischen Kalks aus hydraulischen Kalksteinen, Romancemente. Hiezu wurde früher ausschliesslich der in England (Insel Schepey, Wight, Londoner Becken) vorkommende sogenannte Schepeystein verwendet. Später hat sich jedoch gezeigt, dass sich eine Reihe von andern Mergeln, die sich in den verschiedensten Ländern des Continents finden, ebenso gut zur Darstellung des Romancementes eignen. Die Eigenschaften der gebrannten Kalke hängen hauptsächlich von dem Thongehalt der Kalksteine ab, und aus diesem Thongehalt kann man daher auf das Verhalten des gebrannten Kalks schliessen. Vicat theilt von diesem Gesichtspunkte aus die Kalksteine nach ihrem Thongehalt in verschiedene Klassen, je nach der Güte des daraus zu erzielenden gebrannten hydraulischen Kalkes.

	Magerer hydraul. Kalk.				Eigentl. hydraul. Kalk.			Künstliche Cemente.	
	Mittelmässig.	Gewöhnlich.	Höchst-hydraulisch.	Grenzkalk.	Schwach.	Gewöhnlich.	Vorzüglich.	Gering.	Besser.
Kohlens. Kalk	89	83	80	77	73	64	39	16	2
Thon . . .	11	17	20	23	27	36	61	84	98

Da jedoch, wie schon oben erwähnt, die Zusammensetzung dessen was in obiger Tabelle unter der Benennung Thon zusammengefasst ist, von entscheidender Bedeutung ist, so hat die obige Tabelle nur Werth mit Berücksichtigung auch dieser Verhältnisse.

Die Kalksteine, welche zur Darstellung von hydraulischem Kalk

verwendet werden, sind, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, von sehr verschiedener Zusammensetzung. Es sind dabei die in Salzsäure löslichen und unlöslichen Bestandtheile getrennt aufgeführt.

		Engl. Schepey-Stein.	Tarnowitz.	Hausberger bei Minden.
In Salzsäure löslich.	Kohlens. Kalk . .	66,99	49,06	76,82
	Kohlens. Magnesia .	1,67	29,32	2,81
	Kohlens. Eisenoxydul	6,59	16,83	3,21
	Thonerde	0,39	—	0,89
In Salzsäure unlöslich.	Kieselsäure . . .	16,89	3,35	11,03
	Thonerde	4,32	0,86	2,86
	Eisenoxyd	1,72	0,43	1,86
	Kalkerde	Spur	0,06	0,12
	Magnesia	0,37	0,01	0,05
		99,40	99,92	99,65

Brennen des Romancementes. Die Art und Weise der Ausführung dieser Operation ist von wesentlichem Einfluss auf die Güte des Productes. Manche Steine verlangen längeres und schwächeres, andere kürzeres aber stärkeres Erhitzen. Enthält der Thon vorwaltend Kieselsäure, so darf nicht bei zu starker Hitze gebrannt werden, weil sonst sich leicht zu viel kieselsaurer Kalk bildet, so dass die Masse dann selbst schmelzen kann. Man nennt den Stein dann todtgebrannt und ein solcher todtgebrannter Stein, ob geschmolzen oder nicht, nimmt kein Wasser mehr auf. Ein derartiger Stein wird desshalb nicht stärker gebrannt, als gerade nöthig ist, um die Kohlensäure auszutreiben, das Brennen muss daher lange genug fortgesetzt werden, damit die Zersetung auch vollständig erfolgt und auch die Kieselsäure so weit aufgeschlossen ist, um sich auf nassem Weg mit Kalk zu verbinden. Ist nicht so lange gebrannt, so zieht der Kalk wohl an, aber er wird nicht hart. Solche Kalksteine, die im Thon wenig Basen enthalten, sind daher schwierig zu brennen.

Ist der Thon des Kalksteins wirklicher sandfreier plastischer Thon, so ist ein starkes aber kürzeres Brennen nöthig, um den Thon aufzuschliessen, ohne wieder kieselsauren Kalk zu bilden. Das Aufschliessen erfordert hier meistens eine sehr hohe Temperatur; zu langes Brennen würde aber dann auch wieder kieselsauren Kalk bilden. Enthält der Thon noch eingemengtes Eisenoxyd, Manganoxyd oder ein anderes Eisensalz, so muss der Stein wieder bei sehr hoher Temperatur gebrannt werden, damit die Kieselsäure durch diese Oxyde aufgeschlossen werde

und sich kieselsaures Eisen- oder Manganoxyd bilde. Die Erhitzung kann hier selbst bis zur anfangenden Verschlackung dieser Verbindung gehen, in welchem Falle die Farbe des gebrannten Steines grau oder braun oder selbst schwarz wird. Sind solche stark Eisenoxyd haltenden Thonkalksteine hinlänglich gebrannt, so lassen sie nichts zu wünschen übrig.

Enthält der Kalkstein im Thon Alkalien, so erleichtern diese beim Brennen das Aufschliessen der Kieselsäure, sie verbinden sich schon in der Hitze mit einem Theil der Säure, ohne dass bei diesen starken Basen eine Zersetzung ihrer kieselsauren Salze durch den Kalk in der Hitze zu befürchten wäre. Durch passende Steigerung der Hitze bildet sich leicht, in Folge der Gegenwart schmelzbarer Kali- und Natronsalze, eine schmelzbare Verbindung eines Doppelsilicates von Natron resp. Kali, Eisenoxyd und Thonerde als Basen. Die Bildung dieser schmelzbaren Verbindung ist wesentlich für die Güte des hydraulischen Kalks, denn durch sie ist die physikalische Beschaffenheit desselben im Wesentlichen bedingt. Er bildet dann im gemahlenen Zustand ein dichtes stark zusammengesintertes Pulver, aus kleinen schiefrigen Blättchen bestehend, in denen die Kalktheile durch den schlackenartigen Ueberzug gegen die Einwirkung von Luft und Wasser so geschützt sind, dass dieses Pulver viel langsamer an der Luft durch Anziehung dieser Stoffe sich verändert, als gewöhnlicher hydraulischer Kalk, der aus kleinen Kügelchen besteht. Der letztere wird, an die Zunge gebracht, sogleich zersetzt und schmeckt alkalisch, was bei dem ersteren nicht so sehr der Fall ist, dessen milder Geschmack ein Zeichen seiner Güte abgibt.

Die Oefen, deren man sich zum Brennen des hydraulischen Kalkes bedient, sind meist gewöhnliche continuirliche Schachtöfen. Die Kalksteine werden abwechselnd mit Brennmaterial übereinander geschichtet und regulirt man dabei die Dicke der Schichten des Brennmaterials je nach der Höhe des Hitzgrades, den man, der verschiedenen Beschaffenheit des Steines entsprechend, erzielen will.

Die Zusammensetzung der aus Mergel-Kalkstein dargestellten hydraulischen Kalke ist natürlich entsprechend der Zusammensetzung der zu ihrer Darstellung verwandten verschiedenen Mergel sehr verschieden. In Folgendem ist eine Zusammenstellung der Zusammensetzung verschiedener Romancemente gegeben *:

* Bezüglich der Kieselsäure muss bemerkt werden, dass in den von Feichtinger analysirten bayrischen Romancementen die Kieselsäure offenbar nur desshalb sämmtlich unter dem in Salzsäure unlöslichen Theil aufgeführt ist, weil sie erst bestimmt wurde, nachdem die salzsaure Flüssigkeit vorher zur Trockne gebracht, also die vorher lösliche Kieselsäure unlöslich gemacht worden war.

		Romancemente aus Kalkstein von			
		Schepey.	Essex.	Bayern.	
In Salzsäure löslich.	Kalkerde	48,2	46,1	44,96	50,40
	Magnesia	2,7	3,7	1,52	1,24
	Manganoxyd	9,2	12,4	Spur	Spur
	Eisenoxyd			5,83	8,64
	Thonerde	7,3	4,6	6,43	4,71
	Kali	0,8	0,9	0,45	0,50
	Natron	0,2	0,1	0,65	0,73
	Kieselsäure	19,4	17,4	—	—
	Kohlensäure	3,4	3,6	4,52	4,61
	Phosphorsäure	—	—	—	0,52
	Schwefelsäure	—	—	1,20	1,10
	Wasser	1,0	0,7	0,72	1,31
In Salzsäure unlöslich.	Eisenoxyd	1,3	1,7	0,40	Spur
	Manganoxyd			—	—
	Thonerde			0,74	0,70
	Quarz	6,2	8,3	32,60	25,29
	Kieselsäure	0,3	0,5		

Hydraulischer Kalk durch Vermischen von Kalk mit natürlichen oder künstlichen Cementen. Es kommen in der Natur Thonerdesilicate vulcanischen Ursprungs vor, welche die Kieselsäure und die Thonerde schon in aufgeschlossenem Zustande enthalten. Es waren dies ursprünglich höchst wahrscheinlich wasserhaltige, dem Thon verwandte Stoffe, die aber durch den Einfluss vulcanischer Wärme entwässert und aufgeschlossen wurden. Die wichtigsten sind der Trass, die Puzzolane und die Santorinerde.

Der Trass kommt in mehreren Seitenthälern des rechten Rheinufers vor. Er wird dort terassenartig abgestochen und entweder in Stücken oder als gepochtes Pulver in den Handel gebracht.

Im Folgenden sind einige Analysen von Trass zusammengestellt:

		Brohlthal.	Holland.
In Salzsäure löslich	Kalkerde	3,16	6,5
	Magnesia	2,15	1.1
	Eisenoxyd	11,77	3,9
	Thonerde	17,70	5,1
	Kali	0,29	6,4
	Natron	2,44	
	Kieselsäure	11,50	29,5

		Brohlthal.	Holland.
In Salzsäure unlöslich.	Kalkerde	2,25	1,2
	Magnesia	0,27	—
	Eisenoxyd	0,57	—
	Thonerde	1,25	5,0
	Kali	0,08	—
	Natron	1,12	—
	Kieselsäure	37,44	28,0

Puzzolane ist ein vulkanischer Tuff, der sich in Italien, Frankreich und Belgien findet. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen:

		Italien.	Frankreich. (Auvergne.)
In Salzsäure löslich.	Kalkerde	8,0	9,0
	Magnesia	0,9	—
	Eisenoxyd	6,3	21,8
	Thonerde	9,7	2,0
	Kali und Natron	2,6	1,2
	Kieselsäure	19,5	28,2
In Salzsäure unlöslich.	Kalkerde	1,2	1,3
	Thonerde	8,1	6,7
	Kieselsäure	32,7	25,0
	Glühverlust	10,2	4,1

Santorinerde ist ebenfalls ein Material, welches mit Kalk gemischt einen sehr guten Wasserkalk liefert. Sie findet sich auf der griechischen Insel Santorin, in Algier etc.

Die folgende Analyse einer bei den Wasserbauten von Fiume und Venedig verwandten Santorinerde ist von Feichtinger ausgeführt.

In Wasser löslich:

Schwefelsaurer Kalk	0,05
Chlornatrium	Spur

In Salzsäure löslich:

Thonerde	1,36
Eisenoxyd	1,41
Kalk	0,40
Magnesia	0,23
Kieselerde	Spur

In Salzsäure unlöslich:

Kieselerde	66,37
Thonerde	12,36

Eisenoxyd	2,90
Kalk	2,58
Magnesia	1,06
Kali	2,83
Natron	4,22
Wasser	4,06

Zur Herstellung des hydraulischen Kalks resp. Mörtels werden diese Cemente in Pulverform mit gebranntem Kalk oder auch mit Mehlkalk oder Kalkbrei und häufig mit Sand gemischt und unmittelbar nach der Vermischung verwendet. Die Menge des Kalks welche auf 1 Thl. Cement genommen wird, muss für jedes einzelne Material ausprobirt werden. Man mischt zu diesem Zweck den gemahlenen Cement mit soviel Kalkbrei, dass daraus ein steifer Teig entsteht, der unter Wasser nach 24 Stunden schon härter geworden sein muss.

Auf 1 Thl. Trassmehl nimmt man, je nach der Güte des Trasses, 1—3 Thl. gebrannten Kalk. Setzt man dem Gemisch auch ausserdem noch Sand zu, so nimmt man weniger Trass. 1—2 Thl. Puzzolane wird zur Herstellung eines hydraulischen Kalks mit 1 Thl. Kalk vermischt. Hier werden sehr häufig Zuschläge von Sand und anderen Materialien: zerkleinerte Steinzeugscherben, Hammerschlag etc. gegeben. Um einen hydraulischen Kalk aus Santorinerde zu bereiten, mischt man 3—4 Thl. davon mit 1 Thl. gelöschtem Kalk und $3^1/_2$—$4^1/_2$ Thln. zerkleinerten Steinen.

Von künstlichen Cementen, die als Zusätze zu Kalk zur Herstellung von hydraulischem Kalk gegeben werden, verdient besonders die in Frankreich fabricirte künstliche Puzzolane Erwähnung, welche durch sehr vorsichtiges Brennen eines 2 p.C. Kalk enthaltenden plastischen Thones dargestellt wird. Ziegelmehl wird ebenfalls als Cementzusatz benützt. Besonders eignen sich dazu die sehr scharf gebrannten, stark gesinterten holländischen Klinker. Auch Hochofenschlacken, sowie Aschen von vielen Steinkohlen, Braunkohlen etc. liefern mit Kalk vermischt, einen hydraulischen Kalk.

Bezüglich der Hochofenschlacken gibt Huck an, dass sie, um für diesen Zweck geeignet zu sein, mit Salzsäure stark gelatiniren müssen. Derselbe empfiehlt ferner, die gepulverte Schlacke vor dem Brennen mit wenig Salzsäure zu behandeln, wodurch ihre hydraulische Kraft bedeutend vergrössert werden soll.

Hydraulischer Kalk aus ungebranntem Kalk und Thon, Portlandcement. Die Herstellung dieses hydraulischen Kalks wird an verschiedenen Orten in verschiedener Weise ausgeführt. Immer wer-

den die Rohmaterialien, Kreide (oder Kalk) und Thon in feingemahlenem Zustand angewendet. Es ist vortheilhaft, die Kreide, um sie in ganz feinvertheiltem Zustand zu haben, zu diesem Zweck zu schlemmen. Als Thonzusatz verwendet man entweder einen feingemahlenen, vorher gut getrockneten Thon, dessen Zusammensetzung nach dem Brennen der der natürlichen guten Cemente möglichst gleichkommt, oder wohl auch den Thonschlamm gewisser Flüsse und Bäche.

Das PASLEY'sche Verfahren besteht darin, dass man aus einem steifen Kreideteig, aus 10 Thln. gemahlener Kreide und $^1/_4$ Thl. Wasser bereitet, Ballen formt und mit $13^3/_4$ Thln. frischem Thonschlamm aus dem Medwayflusse innigst zusammenknetet, aus der erhaltenen plastischen Masse Steine formt und diese in einem continuirlichen Schachtofen brennt. Die gebrannten Steine werden dann noch zu einem feinen Pulver gemahlen.

Nach dem Verfahren von BLEIBTREU wird die Kreide in geschlemmtem Zustand, als noch nasse, plastische Masse angewendet. Der Thon wird vorher getrocknet und dann in ein feines Pulver gemahlen. Auf 1 Vol. dieses Thonmehls werden 2 Vol. Kreidebrei genommen, in einer Knetmaschine innigst vermischt, der Teig in Steine geformt und die letzteren zuerst auf porösen Backsteinen, dann an der Luft getrocknet. Das Brennen der getrockneten Steine wird in einem Schachtofen mit periodischem Betrieb in der Weise ausgeführt, dass man abwechselnd Lagen von Brennmaterial und von Steinen übereinander schichtet, den Ofen von unten ansteckt und ganz ausbrennen lässt. Nach dem Erkalten werden die zerbröckelten Steine herausgenommen und gemahlen. Wie schon oben erwähnt, wird statt Kreide an manchen Orten auch gewöhnlicher Kalk zur Fabrication von Portlandcementen genommen. Derselbe wird aber dann, um ihn in ein feines Pulver verwandeln zu können, vorher gebrannt und zu Mehlkalk zerfallen gelassen.

In Folgendem sind zwei Analysen von Portlandcementen gegeben:

		Portlandcemente aus England.	Portlandcemente aus Bayern.
In Salzsäure löslich.	Kalk . . .	54,10	53,14
	Magnesia . .	0,75	1,59
	Manganoxyd .	Spur	1,30
	Eisenoxyd . .	5,30	4,45
	Thonerde . .	7,75	3,50
	Kohlensäure .	2,15	2,10
	Phosphorsäure	0,75	—

		Portlandcement aus England.	Portlandcement aus Bayern.
In Wasser löslich.	Schwefelsäure	1,00	—
	Kali . . .	1,10	—
	Natron . .	1,66	—
	Wasser . .	1,00	—
In Salzsäure unlöslich.	Kalk . . .	—	5,59
	Eisenoxyd .	—	3,38
	Thonerde .	—	2,32
	Kieselsäure .	22,23	22,35
	Thon, Sand .	2,20	—

Die Menge des Wassers, welche zur Herstellung des hydraulischen Mörtels aus dem Portlandcement nöthig ist, ist bei den verschiedenen Sorten verschieden. Sie wird am Besten direct durch Versuch ermittelt.

8. Hydraulischer Kalk für Bauten im Meerwasser.

Es hat sich gezeigt, dass der gewöhnliche hydraulische Kalk, der in Süsswassern seine Härte und Festigkeit behält, im Meerwasser allmälig brüchig wird und zerfällt. Es ist dies die Folge der Einwirkung der Magnesiumsalze, welche in diesem Wasser enthalten sind. Dieselben zersetzen den gewöhnlichen hydraulischen Kalk, indem dabei einerseits Kalk austritt, andrerseits Magnesia statt des Kalkes in die Verbindung eintritt. Es geht dies aus folgenden Analysen hervor, die mit zwei hydraulischen Kalken vor und nach der Einwirkung des Meerwassers ausgführt sind.

		I	II
Vorher:	Kalk	13,21	13,92
	Kieselsäure . .	57,82	55,65
	Thonerde . . .	19,73	30,43
	Eisenoxyd . . .	9,21	—
Nachher:	Kalk	0,25	2,23
	Kohlens. Kalk .	3,45	3,38
	Magnesia	3,29	7,42
	Cement-Rest . .	93,00	86,30

Nr. I ist ein hydraulischer Kalk aus fettem Kalk und aus okerartigem Thon bereitetem künstlichen Cement, Nr. II ein solcher aus fettem Kalk mit künstlichem Cement aus reinem Thon.

Zur Herstellung eines reinen hydraulischen Kalkes, welcher dem Meerwasser widersteht, empfiehlt VICAT 100 Thle. feinste römische Puzzolane mit 15 Thln. fettem Kalk innigst zu vermischen. Dabei ist es wesentlich, dass der Kalk sehr fett ist und dem Cement kein Sand beigemischt werde. Verwendet man statt Puzzolane Trass, so tritt schon nach 5—12 Jahren Zerfallen des hydraulischen Mörtels ein. Man kann sich eine künstliche Puzzolane herstellen, die mit Kalk gemischt dem Meerwasser ebensogut widersteht, als der aus römischer Puzzolane bereitete hydraulische Kalk. Man verwendet dazu einen möglichst einen Thon, den man durch Schlemmen sehr fein vertheilt; den dadurch erhaltenen noch nassen Absatz formt man in Kugeln von etwa 5 Centimeter Durchmesser, trocknet und brennt dieselben in einem continuirlich wirkenden Schachtofen. Die Beendigung des Brennens kann man nach dem Verhalten des Thons gegen siedende Schwefelsäure beurtheilen. Ein Thon, der in ungebranntem Zustand 9 p.C. an Schwefelsäure abgibt, muss nach dem Brennen 16—18 p.C. abgeben. Ist er zu stark gebrannt, so löst sich wenig oder gar nichts in der Schwefelsäure auf.

4. Hydraulischer Kalk aus Magnesia.

H. St. CLAIRE-DEVILLE hat die Beobachtung gemacht, dass wenn man Magnesia unter Wasser bringt, sich mit der Zeit ein Hydrat bildet, das ein Festwerden der ganzen Masse bedingt. Das Erhärten tritt auch noch ein, wenn man die Magnesia mit gepulvertem Marmor, mit Kreide oder gemahlenem gewöhnlichem Kalk vermischt. Endlich giebt auch der bei 400° calcinirte Dolomit ein Product, welches mit Wasser zu einem Teig angerührt unter Wasser zu einer sehr harten, festen Masse erstarrt. Auch in diesem letzteren Fall bedingt jedenfalls die Magnesia und nicht allenfalls gebrannter Kalk die Erhärtung, denn wenn man den Dolomit so stark erhitzt, dass die Kohlensäure des Kalks entweicht, so erhält man ein Product, welches beim Zusammenbringen mit Wasser sofort erstarrt. Diese Eigenschaft des Dolomits wurde schon in der Praxis verwerthet, indem die Gesellschaft „great Dinorben mining and ciment Co." nach den Mittheilungen von CRACE-CALVERT durch vorsichtiges Brennen verschiedener Dolomite einen ausgezeichneten hydraulischen Kalk fabricirt.

In Folgendem ist eine Zusammenstellung der Analysen von solchen Dolomiten gegeben:

	I	II	III
Kohlensaure Magnesia	61,15	55,23	15,86
Kohlensaurer Kalk	21,41	33,99	72,23

	I	II	III
Kohlensaures Eisenoxyd (u. Eisenoxyd)	8,76	3,85	3,21
Kieselsäure	5,58	5,58	2,70
Thonerde	2,07	2,27	
Wasser und organ. Substanz . . .	1,10	3,40	6,00

Nr. I liefert den Cement von Carigeract, Nr. II den hydraulischen Kalk von Port-Cynfor und Nr. III den Stuck von Hell's-mouth.

Wie schon oben erwähnt, verlieren die Producte ihre hydraulische Eigenschaft, wenn der Dolomit so stark gebrannt wird, dass nicht bloss die Magnesia, sondern auch der Kalk die Kohlensäure verliert. Enthält der Dolomit jedoch noch die Bestandtheile der Cemente, also Kieselsäure, Thonerde etc., so kann beim Brennen neben Magnesia noch gewöhnlicher hydraulischer Kalk gebildet werden und hat dann das Entweichen der Kohlensäure des Kalks nicht blos keinen Nachtheil, sondern erhöht sogar die Güte des Productes.

Der Albolith ist ein Magnesia-Cement, dargestellt durch Brennen von Frankensteiner (Schlesien) Magnesit in grossen Retorten, ähnlich den Gasretorten, Mahlen auf Kollersteinen, Sieben und Vermischen mit amorpher Kieselsäure. Mit Chlormagnesium vermengt, bildet er eine sehr harte plastische Masse, die sich besonders zu Anstrichen, Holzüberzügen etc., weniger, wegen zu starken Treibens, zu Figuren, grösseren Ornamenten eignet.

5. Anwendung.

Der hydraulische Kalk wird in grossen Massen angewendet zur Bereitung des Wassermörtels und zwar geschieht dies durch Anrühren mit Wasser mit oder ohne Zusatz von Sand. Bei Werken, die unter Wasser gesetzt werden, wendet man wohl mageren hydraulischen Kalk, nach dem Löschen mit Sand versetzt, an. Zu festen Bauten in Wasser selbst, wie bei Kanälen, Tunnels etc., wird eigentlicher hydraulischer Kalk vorgezogen, der feingemahlen Wasser wie Gyps bindet und unmittelbar ohne Zusatz von Sand zum Verbinden der Steine gebraucht wird, wo er, ohne Risse zu bekommen, schnell genug erhärtet, um der Einwirkung des Wassers zu widerstehen. Der hydraulische Mörtel giebt ein viel dauerhafteres Bindemittel und einen festeren Ueberzug als der gewöhnliche Luftmörtel, einen Ueberzug, der namentlich auch die Wände trockener erhält, indem er weder Feuchtigkeit einsaugt noch durchlässt. Portlandcement wird neuerdings vielfach verwendet zur Herstellung von Statuen, Ornamenten etc., von Wasserleitungsröhren, von Gefässen (Krystallisirgefässen, Wassersteinen und andern wasserdichten Behältern).

Aus dem hydraulischen Kalk lassen sich Steine giessen, indem man denselben mit Wasser angerührt und unter Zusatz von gröberen, aber eckigen Steinen in Formen bringt.

Um im feuchten Boden, bei Brücken- und Hafenbauten, einen trockenen Grund, einen eigentlichen wasserdichten Ueberzug zu bilden, macht man ein Gemenge von hydraulischem Mörtel mit zerschlagenen Steinen oder gröberem Kies, den sogenannten Béton, der feucht gehalten bald erhärtet, und so einen künstlichen trockenen Grund bildet.

Glas.

1. Geschichtliches.

Der Sage gegenüber, welche PLINIUS berichtet, wonach das Glas von phönizischen Kaufleuten entdeckt wurde, als diese am Meeresufer einen Kessel, auf Sodablöcken stehend, erhitzten, und wobei die durch die Hitze geschmolzene Soda mit dem darunter befindlichen Sand zu Glas zusammenschmolz, ist es jetzt sicher erwiesen, dass die Bereitung des Glases schon in früheren Zeiten bekannt war.

Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt den Aegyptern die Erfindung der Glasbereitung zu, denn schon die ältesten Kunstwerke der Aegypter sind theilweise aus Glas verfertigt, theilweise mit Glas-Emaillen verziert.

Die Phönizier hatten allerdings in späteren Zeiten den Handel mit Glaswaaren hauptsächlich in Händen und mag daher eine Verwechslung herrühren. Berühmt waren in frühen Zeiten die Glasfabriken zu Theben, auch zu Sidon und Alexandrien. Bei den Griechen erwähnt zuerst ARISTOPHANES im fünften Jahrhundert v. Chr. des Glases, bei den Römern scheint es zur Zeit des CICERO eingeführt worden zu sein. Schon zur Zeit des TIBERIUS etablirte sich in Rom eine Gesellschaft von Glasbläsern und später findet man das Glas daselbst sehr häufig in Gebrauch. In Herculanum fand man vielfach unserm Fensterglas ähnliche Glasscherben. Des eigentlichen Fensterglases thut zum ersten Mal LACTANTIUS am Ende des dritten Jahrhunderts Erwähnung. Später kam die Kunst, Glas zu bereiten, nach Venedig, welches im Mittelalter durch seine Glasfabrikation berühmt war, woselbst sich auf der Insel Moreno die Glasindustrie bis in die neueste Zeit erhalten hat. Von Venedig aus verbreitete sich die Glasfabrikation nach den übrigen Ländern des Continents: nach Böhmen, Frankreich,

England, Schweden etc. Der Zeitpunkt, in welchem die Glasfabrikation in Deutschland zur Einführung kam, ist nicht genau ermittelt, doch ist es wahrscheinlich, dass hier schon früher als in den angrenzenden Ländern Glas fabricirt wurde. Allerdings kam dieser Industriezweig in früheren Zeiten in Deutschland nie zu besonderem Aufschwung, indem hier die Glasfabrikation wegen der Billigkeit der Materialien in Wäldern in ganz kleinen Hütten betrieben wurde.

Das gefärbte Glas, dessen Darstellung die Anwendung weniger reiner Materialien erlaubt, war schon früher bekannt als vollkommen farbloses Glas. Nach SENECA soll DEMOKRIT von Abdera die Fabrikation des „künstlichen Smaragds" erfunden haben; nachgemachte Edelsteine hatte man jedoch schon vor den Zeiten des DEMOKRIT. In Rom war die Fabrikation gefärbter Gläser schon ziemlich ausgebildet, sie erreichte eine hohe Stufe der Vollkommenheit in Venedig, von wo aus sie sich wieder nach anderen Ländern verbreitete. Die alte Glasmalerei wurde mit einzelnen gleichmässig gefärbten Gläsern ausgeführt, die nebeneinander gelegt und mit Bleistreifen verbunden wurden.

Neuerdings versteht man es, einer Glasplatte verschiedene Nuancen zu ertheilen.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das Glas besteht aus einer oder aus mehreren Verbindungen der Kieselsäure mit Basen, also aus sogenannten Silicaten. Die Basen können sein: Kali, Natron, Kalk, Baryt, Thonerde, Eisenoxydul und Eisenoxyd, Manganoxydul, Bleioxyd, Zinkoxyd, Wismuthoxyd. Jede dieser Basen kann in den Silicaten des Glases die andern vertreten, ändert aber damit dessen Eigenschaften. Die Kieselsäure kann theilweise durch Borsäure vertreten werden. Auch dadurch sind Aenderungen in den Eigenschaften des Glases bedingt, die für viele Zwecke von Wichtigkeit sind.

Die Silicate des Kalis und Natrons sind die am leichtesten schmelzbaren. Sie zeigen einen um so niedrigeren Schmelzpunkt, je grösser ihr Gehalt an Natron und Kali ist. Die Verbindung von 1 Aequivalent Kieselsäure und 2 Aequivalenten Kali oder Natron schmilzt schon bei dunkler Rothgluth, die von 1 Aequivalent Kali oder Natron und 6 Aequivalenten Kieselsäure nur im Gebläsefeuer. Auch die Löslichkeit der Alkali-Silicate nimmt zu mit dem Gehalt an Alkali. So löst sich das Glas aus 1 Theil Kieselsäure und 2 Theilen Kali oder Natron schon in kaltem Wasser vollkommen, ein Glas aus gleichen Theilen Alkali und Kieselsäure nur unvollkommen auf. Die Kali-Silicate sind schwerer schmelzbar als die Natron-Silicate. Der Glanz der Natrongläser ist dagegen bedeutender als der der Kaligläser. —

Die Kalksilicate sind weit schwerer schmelzbar als die Silicate der Alkalien. Das am leichtesten schmelzbare, $CaO,SiO^2 = CaSiO^3$, muss, um zu schmelzen, im stärksten Schmiedefeuer erhitzt werden. Es nimmt bei seiner Verflüssigung eine krystallinische Textur an. Die Silicate, welche auf 1 Atom Silicium 3 oder 4 Atome Calcium enthalten, schmelzen auch im heissesten Schmiedefeuer nicht, werden vielmehr nur erweicht. Glanz sowie Härte des Glases werden durch die Anwesenheit des Kalksilicates erhöht.

Die Magnesiasilicate verhalten sich im Allgemeinen wie die Kalksilicate.

Die Silicate der Thonerde zeichnen sich durch ungemein schwere Schmelzbarkeit aus. Die Verbindung, die auf 2 Atome Aluminium 3 Atome Silicium enthält, wird im heftigsten Schmiedefeuer kaum erweicht. Im Knallgasgebläse können die Thonerdesilicate ebenso wie die Kalksilicate zum Schmelzen gebracht werden.

Die Silicate des Eisenoxyduls und Manganoxyduls sind leichter schmelzbar als die des Kalks und der Magnesia, besonders wenn sie die Zusammensetzung von 1 Atom Metall auf 1 Atom Silicium besitzen. Schon die Hitze gewöhnlicher Windöfen, wie sie in Laboratorien gebräuchlich sind, reicht hin, diese Silicate zu schmelzen. Wenn sie nach ihrer Schmelzung sehr langsam abgekühlt werden, so erstarren sie krystallinisch. Das Eisenoxydulsilicat ist dunkelgrün gefärbt und in Folge dessen als Bestandtheil des Glases schädlich. Man kann dasselbe jedoch dadurch entfärben, dass man dem Glassatz eine kleine Menge Braunstein, das ist Mangansuperoxyd, zusetzt, wodurch die grüne Farbe des Eisenoxydulsilicates durch die complementäre amethystrothe Farbe des entstehenden Manganoxydsilicates aufgehoben wird. Man muss sich dabei jedoch hüten, einen Ueberschuss von Braunstein zuzusetzen, weil sonst das intensiv amethystfarbene Manganoxydsilicat zum Vorschein kommt.

Die Bleioxydsilicate sind sehr leicht schmelzbar. Ihr Schmelzpunkt liegt um so niedriger, je mehr Blei sie enthalten. Die Verbindung mit 1 Atom Blei und 1 Atom Silicium schmilzt schon bei Rothglühhitze. Bei langsamem Abkühlen erhält man ebenfalls eine krystallinische Masse. Sie sind sehr weich, glänzend und besitzen ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen.

Die Zinkoxydsilicate verhalten sich im Allgemeinen den Bleioxydsilicaten analog.

Die Borsäure, durch welche man einen Theil der Kieselsäure vertreten kann, macht das Glas schmelzbarer, weicher und leichter zu bearbeiten, so dass beim Schleifen etc. weniger Abfall entsteht.

Das Glas besteht beinahe immer aus mehreren der angeführten Silicate. Der Schmelzpunkt des Gemisches verschiedener Silicate liegt meist unter dem mittleren Schmelzpunkt der einzelnen Silicate, ja sogar manchmal unter der Schmelztemperatur des Silicates mit dem niedrigsten Schmelzpunkt. Je mehr Kieselsäure ein Glas enthält, desto schwerer schmilzt dasselbe; je mehr Alkali, desto leichter. Mit dem Gehalt an Alkalien und überhaupt an Basen nimmt die Beständigkeit des Glases gegenüber atmosphärischen Einflüssen ab; es verliert seinen Glanz, wird trübe. Auch gegen kaltes und warmes Wasser, sowie gegen Säuren zeigen stark basische Gläser weniger Beständigkeit als an Kieselsäure reiche.

In Bezug auf das Verhalten des Glases gegen kochendes Wasser, verschiedene Säuren und Salzlösungen haben die Versuche von EMMERLING folgende für die Verwendung des Glases in den Laboratorien höchst beachtenswerthe Resultate ergeben: „Die Einwirkung kochender Lösungen (auch des kochenden Wassers) ist innerhalb gewisser Zeitgrenzen proportional mit der Zeit. Sie ist bei neuen Gefässen Anfangs (in den ersten Stunden) etwas grösser, und nimmt auch mit längerem Gebrauch etwas ab. Die Einwirkung ist proportional der Oberfläche, die mit der kochenden Flüssigkeit in Berührung steht.

Die innerhalb einer bestimmten Zeit stattfindende Einwirkung ist unabhängig von dem innerhalb dieser Zeit verdampfenden Flüssigkeitsquantum. Sie nimmt rasch ab mit der Temperatur der Lösung. Alkalien greifen schon in geringer Menge das Glas stark an.

Säuren, namentlich verdünnte, haben eine sehr schwache Einwirkung, die geringer ist als die des Wassers. Eine Ausnahme macht die Schwefelsäure, die stärker als Wasser angreift. Von den Salzen greifen diejenigen stark an (stärker als Wasser), deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden, wie schwefelsaures Natron, phosphorsaures Natron, kohlensaures Natron, oxalsaures Ammoniak. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu.

Weniger als Wasser greifen diejenigen Salze an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden, wie Chlorammonium, Chloralkalien, Chlorcalcium, salpetersaures Kali. Bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab.

Gläser, welche nur um wenige Procente in der Zusammensetzung differiren, haben nahezu gleiche Widerstandsfähigkeit. Das böhmische Glas (Kaliglas) zeigt eine grössere Widerstandsfähigkeit als die Natrongläser, namentlich gegen Säuren. Die Bestandtheile des Glases gehen ungefähr in denselben Verhältnissen in Lösung, wie sie im Glase selbst enthalten sind."

In Folgendem ist eine Zusammenstellung des Quantums an Glas gegeben, das von 400 C. C. verschiedener Lösungen, in Kolben von 600 bis 700 C. C. Capacität gekocht, innerhalb einer Stunde (Durchschnittswerth von 1 bis 30 Stunden Kochzeit) aufgenommen wird. Das Glas ist aus der Fabrik von STENDER bei Gr.-Rhüden (Hannover) und hat folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	73,79	p.C.
Thonerde	0,58	„
Eisenoxyd	0,68	„
Manganoxydul . . .	0,32	„
Kalk	8,61	„
Magnesia	0,12	„
Natron	13,94	„
Kali	0,60	„

Wasser		nahm	auf	pro Stunde:	0,0021—0,0022	Grms.
Verdünnte Salzsäure	(11 p.C.)	„	„	„	0,00044—0,00029	„
Ammoniakwasser	(9 „)	„	„	„	0,0029—0,0033	„
Schwefelsäure	(2,5 „)	„	„	„	0,0038	„
Schwefelsäure	(5 „)	„	„	„	0,0044	„
Schwefelsäure	(25 „)	„	„	„	0,0036	„
Kohlens. Natron	(1 „)	„	„	„	0,0329—0,0355	„
Kohlens. Natron	(1/4 „)	„	„	„	0,0171—0,0189	„
Kalihydrat	(0,25 „)	„	„	„	0,0115	„
Chlorkalium	(10 „)	„	„	„	0,0014—0,0017	„
Schwefels. Natron	(2 „)	„	„	„	0,0060	„

Besonders schädlich wirkt die atmosphärische Feuchtigkeit auf das Glas ein und zwar, wie schon oben erwähnt, um so stärker, je basischer das Glas ist. Man sieht dies besonders häufig an Fensterscheiben von schlechtem Glas, bei welchen nach kurzer Zeit das sogenannte Erblinden eintritt. Letzteres ist bedingt durch die Abscheidung einer sehr dünnen Schicht Kieselsäure auf der Oberfläche der Scheiben und wird hervorgerufen durch gleichzeitige Einwirkung von Wasserdampf und Kohlensäure der Luft auf die Silicate des Glases, ein Prozess, der um so rascher verläuft, je wärmer und feuchter der durch das Fenster abgeschlossene Raum ist. Es erblinden desshalb besonders rasch die Scheiben an Stallungen, Treibhäusern etc. Die Einwirkung des Wassers zeigt sich häufig in unangenehmer Weise bei sehr alkalireichen optischen Gläsern. Wenn sich diese, in Folge ihrer schwach hygroscopischen Eigenschaft mit Wasser beschlagen, so wirkt der Wasser-

niederschlag ebenfalls zersetzend ein, die Gläser werden trübe und mit der Zeit unbrauchbar.

Eine sehr eigenthümliche Erscheinung ist die eintretende Färbung gewisser Glassorten im Sonnenlichte. Dieselben nehmen zuerst eine gelbliche, später eine mehr und mehr violette Färbung an. Es beruht dies höchst wahrscheinlich auf der Anwesenheit von Eisenoxydul und Manganoxydul in dem betreffenden Glase. Es wird zuerst das Eisen höher oxydirt, das Glas wird gelb; bei fortdauerndem Einfluss von Licht und Luft tritt der Sauerstoff auch an das Mangan, eine schwach violette Färbung mischt sich dem Gelb des Eisenoxyds bei, das Glas wird zwiebelroth, zuletzt, wenn noch mehr Mangan vorhanden ist, violett gefärbt.

Unter Entglasung versteht man die eigenthümliche Erscheinung, dass das Glas matt, undurchsichtig, porcellanartig wird. Sie tritt ein, wenn man Glas längere Zeit nahe auf der Temperatur seines Schmelzpunktes erhält, also z. B. beim sehr langsamen Abkühlen desselben, oder auch, wenn man Glasröhren auf dem Gebläse, was zu deren vollkommenen Schmelzung nicht hinreicht, längere Zeit erhitzt etc. Die Entglasung ist höchst wahrscheinlich dadurch bedingt, dass sich bei der nicht hinreichend hohen Temperatur nur die leichter schmelzbaren, alkalireichen Silicate verflüssigen, die schwerer schmelzbaren Silicate dagegen in fester, krystallinischer Form darin abscheiden; sei es, dass sie nicht zum Schmelzen kommen, sei es, dass sie sich beim Erkalten der vorher geschmolzenen Masse zuerst ausscheiden. Jedenfalls ist durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dass nicht, wie man früher allgemein annahm, die Entglasung durch Verflüchtigung von Alkali bedingt ist.

Eigenthümlich wirkt die Flusssäure auf das Glas ein. Sie zerstört alles Glas, indem sie die Silicate zersetzt, wobei sich einerseits Fluorsilicium, andererseits Fluorverbindungen derjenigen Metalle bilden, die in dem Glas enthalten sind: also Fluorkalium, Fluornatrium, Fluorcalcium u. s. f. Dieses Verhalten der Flusssäure wird zum Aetzen des Glases benützt.

Wird das erhitzte Glas rasch abgekühlt, so erlangt es eine grosse Sprödigkeit, besonders bei dickeren Stücken, weil hier die Abkühlung sehr ungleich ist, indem die äusseren Theile viel schneller erkalten, als die inneren. Schneller Temperaturwechsel, Erschütterungen schon machen solches schnell erkaltete Glas um so leichter zerspringen, je rascher es abgekühlt wurde. Lässt man glühende Glastropfen in kaltes Wasser fallen, so erkaltet die äussere Oberfläche natürlich sehr rasch, sie wird fest, während die inneren Theile noch sehr heiss, also auch

sehr ausgedehnt sind. Erkalten nun diese endlich auch, so können sie sich nicht mehr zusammenziehen, weil die äussere Oberfläche schon früher fest war, und sich daher jetzt nicht mehr zusammenzieht. Diese schnell erstarrten Glastropfen, Glasthränen genannt, endigen in einen feinen Faden; bricht man diesen ab, so zerfällt der ganze Tropfen mit Geräusch und einer gewissen Vehemenz zu einem feinen Pulver, so dass, wenn man dieses Zerbrechen in einem Glase mit Wasser mit etwas verengerter Mündung vornimmt, das äussere Glas durch den plötzlichen Druck ebenfalls zerbricht. Dieses Zerstäuben liegt in der durch die rasche Abkühlung ungünstigen und gezwungenen Lagerung der einzelnen Theilchen des Glases, die nur eines geringen Anstosses bedürfen, um sich vollständig von einander zu trennen. Dasselbe ist der Fall bei den Bologneser Flaschen. Es sind dies kleine Flaschen von sehr dickem Glas, die an der Luft rasch abkühlten. Es braucht nur des Ritzens, z. B. des Hineinfallenlassens eines Sandkorns, um dieselben mit einem schwachen Knall zu zersprengen.

Sollen desshalb Glasgeräthe sich haltbar zeigen gegen rasche Temperaturwechsel, z. B. rasches Eingiessen heisser Flüssigkeiten, und gegen andere äussere Einflüsse, so muss das Glas langsam gekühlt werden.

Die specifischen Gewichte der verschiedenen Glassorten weichen etwas von einander ab. Dumas fand folgende Zahlen:

Böhmisches Glas . . .	2,396
Crownglas	2,487
Spiegelglas	2,488—2,506
Fensterglas	2,642
Bouteillenglas	2,732
Krystallglas	2,900—3,255
Flintglas	3,300—3,600.

In Folgendem sind eine Reihe von Analysen verschiedener Glassorten gegeben.

Böhmisches Glas analysirt von Dumas und Peligot (I) und von Berthier (II).

	I	II
Kieselsäure	76	71,7
Kali	15	12,7
Natron	—	2,5
Kalk	8	10,3
Manganoxydul . . .	—	0,2
Thonerde	1	0,4
Eisenoxyd	—	0,3.

Gewöhnliches Fensterglas aus französischen (I & II) und englischen (III) Fabriken:

	I	II	III
Kieselsäure . .	70	68,55	69,0
Natron . . .	15	12,88	11,1
Kalk . . .	13,4	16,17	12,5
Thonerde . .	1,5	2,40	7,4
Eisenoxyd . .	0,1	—	—
Maganoxyd . .	Spuren	—	—

Spiegelglas: Analyse nach Payen (I), von Dumas (II), von Peligot (III), von Benrath (IV, Aachener Fabrik):

	I	II	III	IV
Kieselsäure . .	75,90	73,80	67,70	78,75
Kali	—	5,50	21,10	—
Natron	17,50	12,10	—	13,00
Kalk	3,80	5,60	9,90	6,50
Thonerde . . .	2,80	3,50	1,40	1,75

Der Kieselsäuregehalt dieser Gläser steigt ausnahmsweise bis über 78 p.C.

Bouteillenglas: Glas aus der Fabrik zu Sèvres (I) von Dumas analysirt, von böhmischen Champagnerflaschen (II) von Maumené, von St. Etienne (III) von Berthier analysirt:

	I	II	III
Kieselsäure .	53,55	58,40	60,00
Kali	5,48	1,80	3,10
Natron . . .	—	9,90	—
Kalk . . .	29,22	18,60	22,30
Thonerde . .	6,01	2,10	8,00
Eisenoxyd . .	5,74	8,90	4,00
Manganoxydul	—	—	1,20

Krystallglas: Analyse nach Payen (I), aus London (II) von Berthier, anderes englisches Krystallglas (III) von Faraday analysirt:

	I	II	III
Kieselsäure .	58,0	59,2	51,9
Kali	8,9	9,0	13,7
Kalk . . .	2,6	—	—
Bleioxyd . .	32,5	28,2	—
Eisenoxyd . .	—	0,4	33,3
Manganoxydul	—	1,0	—

Flintglas von GUINAND, analysirt von DUMAS:

Kieselsäure . . .	42,5
Kali	11,7
Kalk	0,5
Bleioxyd	43,5
Thonerde	1,8.

Crownglas aus einer deutschen Fabrik, analysirt von DUMAS:

Kieselsäure	62,8
Kali	22,1
Kalk	12,5
Thonerde, Eisenoxyd & Manganoxydul	2,6

Americanisches Kryolithglas, (I) von BENRATH, (II) von WILLIAMS analysirt:

	I	II*
Kieselsäure . . .	67,07	63,84
Thonerde . . .	10,99	7,86
Eisenoxyd . . .	1,02	1,50
Manganoxydul . .	1,09	1,12
Zinkoxyd . . .	—	6,99
Kalk	Spur.	1,86
Magnesia . . .	—	0,25
Natron	19,83	10,51
Fluor	—	8,05

3. Rohmaterialien.

Kieselsäure. Man verwendet als Kieselsäure-Zusatz immer dasjenige Material, das sich in der Natur in reinster Form findet. Besonders wenn es sich um Herstellung weissen Glases handelt, muss darauf gesehen werden, dass die Kieselsäure kein Eisen enthält.

Der Sand ist das für den Glasfabrikanten bequemste Material aus dem Grunde, weil er sich schon in feinvertheiltem Zustand befindet. Für ordinäres Glas kann jeder beliebige Flusssand oder Seesand verwendet werden; während man zur Fabrikation von weissem Glas nur den ganz reinen Sand gebrauchen kann. Letzterer findet sich in Nestern; in Deutschland bei Lemgo, in England auf Wight, in Frankreich bei Fontainebleau. Doch auch dieser wird vor seiner Verwendung durch einen Schlemmprozess noch von seinen mechanischen Beimischungen, wie Thon etc., befreit.

* Für die 8,05 p.C. Fluor müssen bei dieser Analyse 3,39 p.C. Sauerstoff abgezogen werden.

Der Quarz, sowie der Feuerstein, die beide in sehr reinem Zustande und an einzelnen Orten in bedeutenden Ablagerungen vorkommen, bieten für den Glasfabricanten die Unannehmlichkeit, dass sie noch zerkleinert werden müssen, was wegen ihrer bedeutenden Härte und Festigkeit eine umständliche Operation ist. Sie werden zu diesem Behufe stark geglüht und dann abgeschreckt, d. h. in glühendem Zustande in kaltes Wasser geworfen. Dadurch entstehen eine Menge kleiner Risse und die vorher sehr feste Masse kann durch Pochen und Mahlen leicht in ein feines Pulver verwandelt werden.

Die Infusorienerde, welche aus den Kieselpanzern von Infusorien besteht, ist eine wegen ihrer grossen Reinheit und feinen Vertheilung zur Glasfabrication sehr geeignete Kieselsäure.

Benrath empfiehlt als Kieselsäure-Zusatz den Granit. Seine Versuche mit Granit aus den Brüchen von Pyterlaks in Finnland, welcher 75—78 p.C. Kieselsäure, 10—12 p.Ct. Thonerde, 4—6 p.C. Kali enthielt, ergaben sehr günstige Resultate.

Kali. Zu den gewöhnlicheren Glassorten wird als Kali-Zusatz die rohe Potasche, für die feineren gereinigte Potasche verwendet. Für ganz ordinäres Glas lässt sich auch die Holzasche direct verwenden.

Natron. Dieser Stoff wurde früher allgemein in Form der rohen Soda, die man durch Einäschern von Strand- und Seepflanzen erhält (Kelp, Varec), zugesetzt. Später ging man zur Verwendung der nach dem Leblanc'schen Verfahren dargestellten reineren Soda über. Dieselbe wird in calcinirtem, je nach der herzustellenden Glassorte mehr oder weniger reinem Zustand angewendet.

Seit Anfang dieses Jahrhunderts hat das schwefelsaure Natron oder Glaubersalz die Soda fast allgemein verdrängt. Auch das Glaubersalz wird in calcinirtem Zustande in Anwendung gebracht. Zur leichteren Verflüchtigung der Schwefelsäure setzt man dem Glaubersalz 5 p.C. Kohlenpulver zu. Dieses reducirt die Schwefelsäure zu schwefliger Säure, welche sich sehr leicht verflüchtigt. Es verläuft in Folge dessen der Prozess der Glasbildung rascher.

Auch Kochsalz wird an manchen Orten den Glassätzen zugegeben. Seine Umsetzung geht jedoch nur sehr langsam und schwierig von Statten.

Ein besseres Material ist der Pfannenstein, der in den Siedepfannen der Salinen sich ansetzt und von Zeit zu Zeit entfernt werden muss. Es ist im Wesentlichen ein Gemisch von Gyps, Chlornatrium und schwefelsaurem Natron.

Kalk. Das beste Material als Kalk-Zusatz ist die Kreide,

welche in gepulvertem Zustand angewendet wird. Für die ordinären Glassorten kann jede beliebige Kreide, zur Bereitung der feinen weissen Gläser darf nur eine von kohlensaurem Eisenoxydul freie Kreide verwendet werden.

Wo man keine Kreide hat, nimmt man den gewöhnlichen Kalkstein, der entweder blos gepulvert, oder, wie z. B. in Frankreich, gebrannt und durch Liegen an der Luft in ein feines Pulver zerfallen gelassen wird.

Der Kalkäscher aus den Seifensiedereien, ein Gemenge von Kalkhydrat, kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kali oder — Natron, ist ein zur Glasfabrication sehr geeignetes Rohmaterial.

Das Fluorcalcium, welches bei der Bereitung der Soda aus Kryolith abfällt, soll sich wegen seiner leichten Schmelzbarkeit sehr als Zusatz zu Glassätzen empfehlen.

Baryt. Derselbe wird in französischen Fabriken in Form gepulverten Schwerspathes zugesetzt. Er soll sehr stark lösend auf den Sand einwirken und ein sehr homogenes, leicht schmelzbares und leicht zu verarbeitendes Glas liefern. Auch Strontian wurde als Zusatz vorgeschlagen.

Bleioxyd. Zur Herstellung der Bleioxyd-Silicate des Flintglases, Krystalls etc. wird dem Glassatz meist Mennige (Pb^3O^4) zugesetzt. Dieselbe zerfällt beim Schmelzen in Bleioxyd und Sauerstoff, welch' letzterer dann den grossen Vortheil darbietet, dass er allenfalls vorhandene organische Substanzen verbrennt und so die Reduction des Bleioxydes zu metallischem Blei verhindert, oder auch schon reducirtes Blei wieder oxydirt.

Die Bleiglätte wird desshalb viel seltener angewendet, weil dabei viel leichter Reduction zu metallischem Blei stattfindet.

Zinkoxyd. Dasselbe wird in belgischen Fabriken als solches zugesetzt. Wagner schlug die Anwendung der Zinkblende vor und empfiehlt als Glassatz für Zinkoxydgläser:

Glaubersalz . .	213	Thl.
Zinkblende . . .	48,6	„
Sand	205,1	„

Braunstein. Derselbe muss in möglichst eisenfreiem Zustand angewendet werden, denn es ist ja der Zweck des Braunstein-Zusatzes, die grüne Farbe der in dem Glase enthaltenen Eisenoxydulsilicate durch die complementäre amethystrothe Farbe der entstehenden Manganoxydsilicate aufzuheben, also das Glas zu entfärben. Ausserdem werden übrigens durch den Sauerstoff, der sich beim Erhitzen des Braunsteins

entwickelt, die organischen Substanzen der Glasmasse verbrannt und auf diese Weise eine Färbung des Glases durch verkohlte organische Substanz verhindert.

Feldspath und andere schmelzbare Mineralien werden nur selten und nur bei geringeren Glassorten als Zusatz benützt; ebenso Basalt und Hochofenschlacke, die zuweilen zum Bouteillenglas gesetzt werden. Arsenige Säure wird an manchen Orten zugesetzt zur Oxydation der organischen Substanz. Sie zerlegt sich dabei in Arsen, welches entweicht, und in Sauerstoff, welcher oxydirend wirkt.

Die verschiedenen Rohmaterialien werden neuerdings fast ausschliesslich in feingepulvertem Zustande angewendet. Sie werden, wenn nöthig, zuerst gepocht, hierauf gemahlen und gesiebt, mittelst einer Schaufel auf einem ebenen Fussboden untereinandergemischt und endlich die Mischung in dem Mischapparat von Chance vervollständigt. Dieser Apparat besteht aus einem Holzkasten mit halbrundem Boden, in welchem sich eine mit starken Zapfen besetzte Walze dreht. Durch den Deckel des Kastens werden die zu mischenden Materialien mittelst eines Holztrichters eingegeben; an der tiefsten Stelle des Bodens fallen sie nach vollendeter Mischung und nachdem man eine Klappe geöffnet, in ein darunter stehendes Gefäss.

Dieser feingepulverten und wohlvermischten Masse, dem Glassatz, wird in den Tiegeln vor der Schmelzung noch ein Zusatz von Bruchglas gegeben, das ja in allen Fabriken durch zufälliges Zerbrechen oder absichtliches Zerschlagen fehlerhafter Stücke erhalten wird. Auch das Heerdglas, durch Zerbrechen der Tiegel in den Ofen ausgelaufene Glasmasse, wird als Zusatz gegeben. Man bezweckt dadurch einerseits die Wiederverwerthung der sonst verlorenen Glasreste, andererseits die Erleichterung des ganzen Schmelzprozesses; denn indem das zugesetzte Glas zuerst schmilzt, wirkt es lösend auf die übrigen Bestandtheile des Glassatzes und begünstigt so den ganzen Verglasungsprozess.

Die Reactionen, welche beim Zusammenschmelzen der Rohmaterialien verlaufen, sind leicht verständlich. Wenn man Kieselsäure mit kohlensaurem Natron, kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Kalk mischt und das Gemisch zusammenschmilzt, so treibt die Kieselsäure die Kohlensäure aus und bildet, indem sie sich mit den betreffenden Basen verbindet, Silicate. Hat man Kieselsäure mit kohlensaurem Kali und Mennige gemischt, so bilden sich ebenfalls die Silicate des Kalis und des Bleioxyds, letzteres, indem sich die Mennige vorher in Bleioxyd und in Sauerstoff spaltet. In Folge dieser Prozesse findet eine starke Gasentwicklung statt, und diese erklärt die so oft sich

zeigenden Blasen in den verschiedenen Glasgegenständen. Man kann diese Blasen austreiben, wenn man die Glasmasse so stark erhitzt, dass sie in leichtflüssigen Zustand übergeht.

Ein grosser Missstand bei der Glasfabrication ist die Verflüchtigung des Alkalis, die eintritt, ehe die Alkalien verglast, d. h. vollständig an Kieselsäure gebunden sind. Verwendet man unreine Alkalien oder deren Salze, so ist eine noch weit höhere Temperatur nothwendig. Die Gegenwart der Chloralkalien und besonders die der schwefelsauren Alkalien bedingen, indem sie an einzelnen Stellen schmelzen, ohne sich mit der Glasmasse zu vermischen, die Bildung von weissen, undurchsichtigen Fäden und Knoten. Indem sich die Alkalien verflüchtigen und auf den Steinen des Ofengewölbes verdichten, bilden sich mit der Kieselsäure der Steine unreine Silicate, welche in die unterstehenden Tiegel tropfen und die Glasmasse verunreinigen.

Ein weiterer Missstand, der bei der Anwendung der Glashäfen nicht zu verhindern ist, ist der, dass durch Berührung der zuerst allein schmelzenden Alkalien mit den Hafenwänden immer ein geringer Theil derselben aufgeschlossen wird. Es hat dies einerseits den Nachtheil, dass Thonerde und je nachdem auch mehr oder weniger Eisen in das Glas kommt, andererseits aber auch den, dass die Wandungen der Glashäfen dadurch bedeutend angegriffen werden, so dass sie zuletzt durchbrechen.

Diesen beiden Missständen — der Verflüchtigung von Alkali und dem Aufschliessen der Tiegelsubstanz — muss bei Mischung des Glassatzes insofern Rechnung getragen werden, als man die Menge der zuzusetzenden Alkalien dem entsprechend vermehrt.

Die Schlieren und Streifen entstehen im Glase dadurch, dass die Dichtigkeit der Glasschmelze häufig keine gleichmässige ist.

4. Glasöfen und Utensilien.

Die Oefen zum Schmelzen des Glases müssen besonders sorgfältig gebaut sein, um die nöthige Temperatur hervorzubringen und um dieser möglichst lange widerstehen zu können. Nur sehr feuerfeste Steine sind zu gebrauchen. Die Fugen zwischen den einzelnen Steinen werden mit einem möglichst dünn aufgetragenen Thonbrei gedichtet. Trotzdem werden die Ofenwandungen von den sich verflüchtigenden Alkalien und der ungemein grossen Hitze so stark angegriffen, dass die Oefen spätestens nach 12 Monaten, häufig schon nach 6 Monaten unbrauchbar sind, umgebaut werden müssen. Die Dauer des Ofens nennt man eine Campagne. Nur die Oefen für ganz leicht schmelzbares Bleiglas haben eine längere Campagne.

Der innere Theil des Schmelzofens enthält zu unterst den Feuerraum mit Rostfeuerung, darüber den viereckigen oder runden Schmelzraum, der bei grösseren Oefen von beiden Enden, bei kleineren Oefen nur von einer Seite geheizt wird. Ueber dem Schmelzraum laufen an beiden Seiten Erhöhungen, die Bank, auf welcher die den Glassatz enthaltenden Schmelzgefässe stehen. Solche Schmelzgefässe, Glashäfen, enthält der Ofen 4, 6 bis 10 und noch mehr. Ueber den Glashäfen ist der Ofen durch ein Gewölbe geschlossen, so dass die Hitze concentrirt wird, auch von oben auf die offenen Schmelzgefässe wirken kann. Oberhalb jedes Glashafens findet sich eine Oeffnung, die Arbeitsöffnung, um durch dieselbe die zu schmelzenden Materialien in die Tiegel bringen und die geschmolzene Masse zum Verarbeiten dadurch herausnehmen zu können. Unterhalb der Arbeitsöffnuug sind äussere, beim Gebrauch verschlossene kleinere Aufbrechlöcher, um die Tiegel zu heben, oder grössere Tiegelöcher, um die Tiegel dadurch herausnehmen zu können, Oeffnungen, die nach jedesmaligem Gebrauch sogleich wieder vermauert werden. Die Grösse der Häfen und ihre Anzahl hängt von der Grösse des Ofens ab. In England hat man grössere als in Deutschland. Ihre Form ist verschieden; der Querschnitt rund oder elliptisch, oben weiter (in England 4 bis 5′) als unten (höchstens 3½′). Sie sind oben meist offen; zur Fabrication der bleihaltigen Gläser dagegen überwölbt, zum Beschicken und Herausnehmen der Glasmasse blos mit einer muffelartigen Seitenöffnung versehen. Die Ueberwölbung hat den Zweck, den reducirenden Einfluss der Feuerluft auf das Bleioxyd zu verhindern.

Als Material zu den Glashäfen bedient man sich eines möglichst feuerfesten Thons, der höchstens Spuren von Eisen oder Kalk enthält. Der beste Thon für Glashäfen ist der Stourbrigde-Thon. Er wird immer mit Chamotte, das sind Ueberreste alter Häfen, vermischt. Nachdem beide Materialien vorher fein gemahlen worden sind, werden sie mit wenig Wasser innigst durcheinander geknetet und diese Masse wird dann von dem Töpfer zu Häfen geformt. In den neuen Häfen wird zuerst schon fertiges Glas geschmolzen, um dieselben einzuglasen, wodurch sie innen mit einem fast unschmelzbaren glasartigen Ueberzug versehen werden, der später beim Gebrauch von den Basen weniger leicht angegriffen wird, als der Thon, und daher die Häfen vor dem Angegriffenwerden, den Glassatz vor Verunreinigungen schützt.

Fig. 166, 167 und 168 ist der Glashafen von Siemens abgebildet, in welchem die verschiedenen Schmelzstadien des Glases in der Weise getrennt sind, dass sich an der Arbeitsöffnung die specifisch schwerste Glasmasse befindet und zwar aus dem Grunde, weil man die

Beobachtung gemacht hat, dass die Glasschmelze in dem Maasse als der Schmelzprozess seiner Vollendung zugeht, mehr und mehr specifisch schwerer wird.

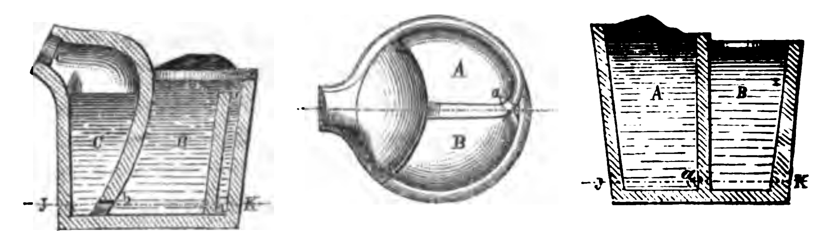


Fig. 166. Fig. 167. Fig. 168.

Der Hafen, welcher in Fig. 166 und 168 im Vertikaldurchschnitt, in Fig. 167 im Grundriss versinnlicht ist, besteht aus drei mit einander communicirenden Abtheilungen. A ist der Schmelzraum, B der Läuterungsraum, C der Arbeitsraum, aus welch' letzterem die fertige Glasmasse durch die Mündung c herausgenommen wird. Der Glassatz wird in die Abtheilung A eingefüllt, derselbe schmilzt und sinkt in dem Maasse, als sich das specifische Gewicht der geschmolzenen Masse erhöht, zu Boden, steigt durch den Kanal a in die Höhe und in die zweite Abtheilung B, woselbst die specifisch schwerere, resp. der Vollendung nähere Schmelze ebenfalls zu Boden sinkt und durch b in den Arbeitsraum gelangt.

Die durch seitliche Oeffnungen aus dem Schmelzraum abziehende Wärme wird dann durch Kanäle in Nebenofen geleitet, wo sie auf verschiedene Weise verwendet wird: zum Fritten (Frittöfen), Calciniren (Calciniröfen), Austrocknen und Anwärmen der Häfen (Temperöfen), namentlich auch zum Kühlen in den Kühlöfen etc.

Taf. XIII, Fig. 1, 2, 3 stellt einen Ofen auf Fensterglas mit Steinkohlenfeuerung nach Dartigues dar.

Fig. 1 ist die äussere Ansicht des Ofens, um von vorn die Ansicht der Arbeitslöcher zu geben. Fig. 2 giebt einen senkrechten, Fig. 3 einen horizontalen Durchschnitt. Fig. 2 zeigt die Lage der einzelnen Theile: E ist der Rost, E' E' Feuerthüren, D Aschenfall, H H Schmelzhäfen, F F Gewölbe über den Nebenöfen, N N Füchse, welche die Feuerluft in die Nebenöfen leiten. Fig. 3 zeigt die 8 Tiegel H, die 8 entsprechenden Arbeitsöffnungen h, den Rost E, die vier Nebenöfen o, und die vorderen Oeffnungen derselben s mit Schiebern zur Regulirung des Zuges.

In diesem Ofen werden in 24 Stunden 1500 bis 1700 Kilogramm Glasmasse zu Fensterglas geschmolzen und verarbeitet, und dazu

werden verbrannt 1800 Kilogramm Steinkohle, die aber nicht zu backend sein, und auch nicht im Feuer zerspringen darf.

Fig. 4 und 5 ist ein Ofen für Fensterglas auf Holzfeuerung; Fig. 5 ein horizontaler Durchschnitt in der Höhe des oberen Tiegelrandes; Fig. 4 ein vertikaler Durchschnitt durch zwei Schmelzhäfen. Die Häfen A A sind der Raumersparniss wegen elliptisch (Fig. 7). Vor den Arbeitslöchern d befindet sich ein Gestell, die Ofenbrücke b, auf dem die Arbeiter stehen. Etwas erhöht, in halber Mannshöhe, und rechts vom Arbeiter steht ein Gefäss mit Wasser und eine eiserne Gabel e. Auf diese stützt der Arbeiter die Pfeife (Fig. 9), um sie mit dem Wasser des Troges abzukühlen, so oft es nöthig ist. Bei f ist eine gusseiserne horizontal liegende Platte, die Marbelplatte, um das Glas darauf zu ebnen und zu rollen. Etwas tiefer liegt ein Block von Buchenholz (Fig. 6), in welchem verschiedene runde oder halbbirnförmige Vertiefungen sind.

Fig. 9 ist die Pfeife, ein schmiedeisernes 1 bis 1½ Meter langes, 2 bis 3 Millimeter im Lichten weites Rohr; an der Spitze ist es mit einem Knopfe versehen, um das Anhängen einer grösseren Glasmasse zu erleichtern; an dem anderen Ende befindet sich ein ähnlicher Knopf mit Mundstück. Bei a b steckt die Pfeife in einem Holzcylinder, damit die an dieser Stelle noch sehr heisse eiserne Röhre von dem Arbeiter angefasst und gehalten werden kann.

In diesem Ofen werden 2000 Kilogramm frisches Holz auf 1000 Kilogramm Glas verbrannt. In 30 Tagen werden 30 bis 34 Schmelzungen fertig.

Fig. 8 ist ein Streckofen und der damit verbundene Kühl- oder Auflehnofen. Um den Ofen anzuheizen wird von beiden Seiten A A geschürt; ist er hinlänglich heiss zum Strecken, so stellt man die Schüröffnungen zu und lässt nur an der Seite des Streckofens eine kleine Oeffnung, um von Zeit zu Zeit etwas Holz nachzulegen. Die Flamme schlägt durch die Oeffnungen e e e in beide Theile des Ofens. Durch den seitlichen Canal G werden die Glascylinder auf das Lager (die Platte, auf der sie gestreckt werden) gebracht. Durch die Thüre H werden die beim Strecken nöthigen Operationen ausgeführt. Die ebenen Glastafeln werden von dort durch g in den Kühlofen C geschoben, wo sie aufgerichtet und gegen eiserne Stangen d d gelehnt werden.

Fig. 10 A, B, C, D, E, F, G, H, I, J und Fig. 11 zeigt, wie allmälig der an der Pfeife hängende Glastropfen durch Blasen, Schwenken etc. in die fertige Glasplatte verwandelt wird.

Fig. 12 und 13 ist ein Ofen für feines Fenster- oder Tafelglas;

Fig. 12 Aufriss, Fig. 13 Horizontalschnitt; a a sind grössere, a' a' kleinere Arbeitsöffnungen, b b b b die vier elliptischen Häfen der einen Seite des Glasofens. Im Uebrigen hat der Ofen ähnliche Einrichtung wie der oben beschriebene.

Fig. 14 A, B, C, D, E, F, G, H, I zeigt wieder die allmälige Verwandlung des Glasklumpens A in die Glastafel I. Die Arbeit ist genau dieselbe, wie bei dem gewöhnlichen Fensterglas, nur dass dort die Länge des Cylinders die Länge der Tafel giebt, während hier die Länge der Tafel von dem Durchmesser des Cylinders abhängt.

Während die meisten jetzt in Gebrauch befindlichen Glasöfen im Princip dieselben Einrichtungen zeigen, wie die oben besprochenen, weicht der Glasofen von Bellford in wesentlichen Theilen von den übrigen Glasöfen ab. Derselbe ist Fig. 169 abgebildet. C C C C sind

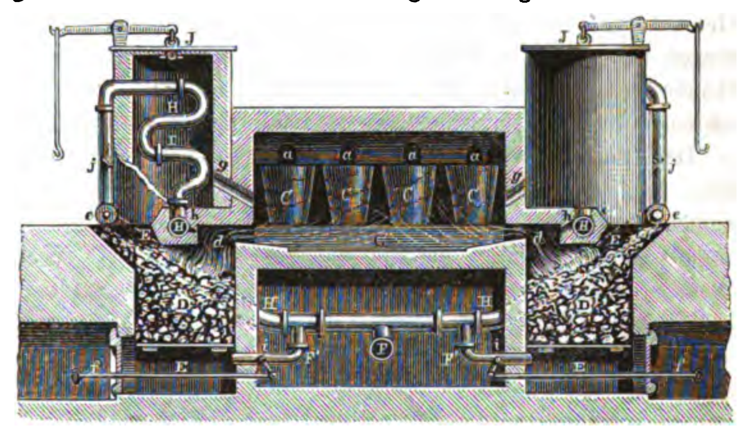


Fig. 169.

die vier Tiegel der einen Seite, die auf der Bank G stehen; a a a a die Arbeitsöffnungen, D D mit Steinkohlen gefüllte Heizkammern zu beiden Seiten des Ofens; ihre Beschickung geschieht durch e e. Zum Inbetriebsetzen des Ofens bringt man auf beiden Rosten E E eine kleinere Quantität Steinkohlen in Gluth, verschliesst alsdann die Oeffnungen f f, welche die äussere Luft unter den Rost führen, hermetisch, füllt die Heizräume vollständig mit Steinkohlen an und treibt durch das Rohr F und die beiden sich davon abzweigenden Röhren F' F' comprimirte Luft unter die Roste. Fs findet in Folge dessen in dem unteren Theil der Heizräume lebhafte Verbrennung, in dem oberen Theil eine trockene Destillation der Steinkohlen statt. Die dabei erzeugten Kohlenwasserstoffe etc. gelangen durch d d von beiden Seiten in den Glasofen und verbrennen bei ihrem Eintritt in denselben vermittelst Luft, die ebenfalls aus dem Rohr F kommt. Von letzterem

Rohr zweigen sich nämlich die Röhren H H ab, welche in ihrer Verlängerung H J durch die Nebenofen J J gehen. In diesen, welche durch die bei g g aus dem Schmelzraum abziehenden Feuergase erhitzt werden, wird die durch die Röhren H I streichende Luft vorgewärmt, tritt in diesem Zustande durch die Oeffnungen h h mit den Generatorgasen der beiden Heizräume D D zusammen und bewirkt eine sehr lebhafte Verbrennung derselben; j j sind Ventile, durch welche dieser Luftzutritt regulirt wird. Dieser Ofen hat den Vortheil, dass die Glasmasse durch Flugasche etc. der Feuerluft nicht verunreinigt wird.

Der Regenerativofen von SIEMENS beruht auf demselben Princip, wie der SIEMENS'sche Glashafen (siehe S. 618). Der Ofen besteht aus einer langen flachen, aus Faconsteinen zusammengesetzten Wanne, welche überwölbt ist und über welche von beiden Seiten her die Generatorgase zu gleicher Zeit mit Luft durch eine Reihe von Oeffnungen treten und in lebhafter Flamme verbrennen. Die Erhitzung der Wanne geschieht also nur von oben her. Dieselbe ist in 3 Abtheilungen getheilt: den Schmelzraum, Läuterungsraum und Arbeitsraum. Der Glassatz wird in den ersteren in einer solchen Menge gegeben, dass die Schmelze 15 Zoll hoch steht. Der Schmelzraum communicirt mit dem folgenden, dem Läuterungsraum durch einen Steigkanal, durch welchen die am meisten geschmolzene, specifisch schwerste Schmelze von unten nach oben in den Läuterungsraum tritt. Hier wiederholt sich derselbe Prozess, die specifisch schwerste Schmelze steigt durch einen Steigkanal in die folgende Abtheilung, den Arbeitsraum, von wo die Glasmasse herausgenommen und verarbeitet wird. Das zur Erzeugung der Flamme nöthige Gas wird in eigenen, unter dem Glasofen angebrachten Generatoren erzeugt. Die Feuerung ist so eingerichtet, dass der Arbeitsraum am wenigsten stark von der Flamme bespült wird, weil das Glas vor der Verarbeitung wieder etwas gekühlt („kalt geschürt") werden muss.

5. Fabrication der verschiedenen Glassorten.

Die einzelnen Bestandtheile des Glases werden nöthigenfalls calcinirt, in der gehörigen Quantität abgewogen und dieser Glassatz, wie oben (S. 616) beschrieben, innigst mit einander gemengt. Zuweilen wird auch zuerst nur ein Theil der Kieselsäure mit den Glasscherben in einem grösseren Verhältniss an Basen eingeschmolzen und später das an Basen immer ärmere Gemenge nachgegeben, um die Basen rasch zu binden, weil sie sonst zuerst schmelzen und sich in grosser Menge verflüchtigen. Trotzdem lässt sich ein beträchtlicher Verlust an Alkali nicht vermeiden. Derselbe beträgt bei der Potasche gewöhn-

lich 16—17 p.C., steigt aber häufig über 25 p.C. Der gemengte Glassatz wird häufig für sich in Nebenöfen, seltener in besonderen Oefen so weit erhitzt, das die Masse rothglühend wird, zuweilen so weit, dass selbst die Zersetzung beginnt, die Masse zusammensintert und teigartig oder gefrittet wird. Die in dem Anwärmeofen erhitzten neuen Schmelzhäfen sind unterdessen glühend durch die Tiegellöcher in den Schmelzofen eingefahren, dieser vermauert. Die Hitze wird darauf gesteigert und später der Glassatz durch die Arbeitslöcher in die Häfen in mehreren Portionen eingetragen. Nun wird möglichst stark gefeuert, es wird heiss geschürt, um die Verbindung der Kieselsäure mit der Base zu bilden und zu schmelzen, wobei die Kohlensäure, resp. die anderen Säuren der Basen abgeschieden oder zerstört werden. Fremde Salze, wie Chlorkalium, schwefelsaures Kali, die nicht oder langsam zersetzt werden, scheiden sich dabei auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse als Glasgalle aus. Sie wird fortgeschöpft oder durch höhere Temperatur verflüchtigt. Die Bildung der Glasgalle ist demnach durch die Verunreinigungen der Soda oder der Potasche bedingt. Die hohe Schmelztemperatur wird nun unterhalten, bis die Masse durch Entweichen der Gasblasen und Absetzen anderer Unreinigkeiten, durch Läuterung vollkommen klar geworden ist. Diese klare Masse ist nun aber zu dünnflüssig, um verarbeitet werden zu können; man lässt daher die Temperatur des Ofens durch schwächere Feuerung etwas sinken, es wird kalt geschürt, und zwar mit grösseren Holzscheiten, besonders auch mit Buchenholz.

Das zur Verarbeitung fertige Glas muss nun vollkommen klar und durchsichtig sein, es darf keine Luftblasen, Salztheile, Sandkörner etc. eingemengt enthalten.

6. Fensterglas, Tafelglas.

In Bezug auf die Zusammensetzung kann man zwei Arten von Fensterglas unterscheiden: Kaliglas und Natronglas. Das erstere, dessen Bereitung früher allgemein war, erhält Potasche als Zusatz zu der Glasmischung; letzteres dagegen Soda, resp. Glaubersalz. In waldreichen Gegenden, wie z. B. Böhmen, wird noch jetzt viel Kaliglas fabricirt, während sonst fast überall Natronglas eingeführt ist.

Glassätze zur Fabrication von böhmischem Glas (Kaliglas).

Quarzpulver . . .	100	110	120	100
Gereinigte Potasche	60	64	60	54
Kalk (Kreide) . .	20	24	25	15
Braunstein . . .	—	2	2	1
Salpeter	2	—	2	—
Arsenige Säure . .	0,5	0,5	0,5	—

Dazu kommen noch jedesmal ungefähr ebensoviel Glasscherben, als das Gewicht des Quarzpulvers beträgt; manchmal mehr, manchmal weniger.

Glassätze für Natronglas.

	I	II	III	IV	V
Sand . . .	100	100	100	50	560
Quarzpulver .	—	—	—	50	—
Kreide . . .	35	40	13	30	154
Soda . . .	28	35	—	—	119
Glaubersalz .	—	—	58	40	63
Braunstein .	0,25	0,25	—	1,5	—
Arsenige Säure	0,20	0,20	—	—	2
Kohle . . .	—	—	4,5	2,5	—
Glasscherben .	60	180	25	variabl. Quant.	448

Die Sätze I, II und III sind nach Payen, IV für das Fensterglas von Escautpont, V nach Musprat.

Man ersieht aus diesen wenigen Angaben über die Zusammensetzung der Glassätze, dass dieselbe eine ungemein variable ist. Nach den Berichten der Londoner Industrieausstellung von 1862 werden folgende Glassätze verarbeitet in:

	England.	Preussen.	Böhmen.	Frankreich.	Russland.
Sand	100	100	100	100	100
Kalkstein	38	—	—	—	—
Kreide	—	37	30	35	—
Glaubersalz	28	34	—	36	—
Potasche	—	—	—	—	20
Soda	—	5	24	—	—
Kochsalz	—	—	—	—	3
Kohkspulver	1,3	2,25	—	1,75	—
Arsenige Säure . . .	1	1	1	1,25	—
Weiden- oder Ulmenasche	—	—	—	—	40
Smalte	—	—	—	—	0,1

Walzenglas. Fast allgemein wird jetzt das Fensterglas nach der Walzenglasmacherei bereitet, die in Folgendem beschrieben ist.

Wenn das Glas geläutert und abgeschäumt ist, wärmt der Arbeiter seine Pfeife an, nimmt damit Glas aus dem Hafen, dreht die Pfeife, damit die Masse ohne abzufliessen gesteht, taucht wieder ein etc. und wiederholt diese Operation so oft, bis er die nöthige Menge Glas an der Spitze der Pfeife sitzen hat. Je grösser und dicker die herzu-

stellende Walze werden soll, desto mehr Glas muss aufgenommen werden. Ist endlich hinlänglich Glas an der Pfeife, so bläst der Arbeiter etwas Luft hinein, wärmt im Arbeitsloch wieder an und bringt die Glasmasse in die nasse Vertiefung des Wallholzes (S. 620), während er zu gleicher Zeit wieder hineinbläst, so dass die Glasmasse die Gestalt eines Sphäroids annimmt (Taf. XIII, Fig 10 C und D). Hierauf hält der Arbeiter die Pfeife wieder senkrecht, das Glas nach unten, und schwenkt sie in der neben seinem Arbeitsplatz befindlichen Schwenkgrube pendelartig hin und her, wobei er von Zeit zu Zeit Luft hineinbläst. Dabei nimmt nun die Glasmasse nach und nach die Form eines Cylinders (Fig. 10. A, B, C etc.) an. Hiebei muss das weiche Glas fortwährend in Bewegung erhalten werden, weil es in der Ruhe ungleich zusammenfallen würde. Hat der Cylinder seine gehörige Grösse erreicht, so stützt der Arbeiter seine Pfeife auf eine tragbare Gabel, bringt das Glas in ein Arbeitsloch, um das untere noch geschlossene Ende des Cylinders zu erhitzen. Dabei hält er die Pfeife mit dem Daumen verschlossen, so dass die im Cylinder eingeschlossene Luft, durch Erhitzen ausgedehnt, den weich gewordenen Boden des Cylinders aufbläht und zum Platzen bringt. Durch schnelles Drehen wird diese Oeffnung erweitert, dann der Cylinder herausgenommen, sehr rasch gedreht, wieder hin und hergeschwenkt, bis endlich die Oeffnung so weit ist, wie der Cylinder (Fig. 10 H). Ist das Glas jetzt soweit erkaltet, dass es in der Ruhe nicht mehr zusammensinkt, so wird die Walze auf eine Unterlage gelegt, mit einem Eisen ein Tropfen Wasser auf den oberen Theil des Glases, wo es an der Pfeife sitzt, gebracht, worauf durch einen Schlag mit dem Eisen auf die Mitte der Pfeife die Walze von der Pfeife abspringt. Ist die Walze von dickem Glas, so wird sie in eigenen Kühlhäfen sehr langsam abgekühlt, eine Operation, die bei sehr dünnem Glas überflüssig ist.

Es folgt nun das Absprengen des conisch verlaufenden Endes des Cylinders, der Haube oder Kappe. Man bewirkt dies entweder in der Weise, dass man um die abzusprengende Stelle einen glühenden Glasfaden legt oder ein kreisförmig gebogenes glühendes Eisen, das Sprengeisen, hält und nach dem Wegnehmen des Glasfadens, resp. Sprengeisens, die erhitzte Stelle mit dem nassen Finger berührt oder einen Tropfen Wasser darauf bringt, worauf die Haube rundum abspringt. Der Cylinder wird hierauf geöffnet oder aufgesprengt, eine Operation, die mit dem Aufsprengeisen ausgeführt wird und deren Ende Fig. 10 I angedeutet ist. Der Arbeiter fährt mit der scharfen Kante des Eisens auf der inneren Seite des Cylinders in einer geraden Linie hin und her, worauf der Cylinder an der dadurch erhitz-

ten Linie nur durch einen spitzen Stein geritzt, dieser Linie folgend, von einem Ende bis zum anderen aufspringt.

Das Strecken der aufgesprengten Walzen oder Cylinder wird in dem Streckofen ausgeführt. Derselbe ist Taf. XIII, Fig. 8 abgebildet und besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen: dem eigentlichen Streckofen B und dem Kühlofen C (deren Art und Weise der Erhitzung, siehe S. 620). In dem Streckofen befindet sich die Streckplatte, eine vollkommen ebene Platte, welche aus feuerfestem Thon und Cement verfertigt ist. Um das Ankleben des Glases auf dieser Streckplatte zu verhindern, wird gemahlener Gyps in die Heizflamme geworfen. Letztere reisst das feine Pulver mit in den Ofen und lagert es in einer feinen Schicht auf der Streckplatte ab. Der Streckofen steht mit dem Kühlofen durch eine Oeffnung g g in Verbindung; letzterer enthält, an die Streckplatte des Streckofens angrenzend, eine eben solche Platte. Soll ein Cylinder gestreckt werden, so wird er, mit der aufgesprengten Stelle nach oben in dem Zuführungskanal, der nach dem Streckofen führt, auf zwei Schienen gelegt und allmälig gegen den eigentlichen Streckraum zu vorgeschoben. In dem Masse, als die Cylynder gegen den Streckofen avanciren, werden sie durch die durch den Zuführungskanal theilweise hindurchziehende Feuerungsluft mehr und mehr erhitzt und kommen in schon halbweichem Zustande bei G (Fig. 8) an. Der Cylinder wird hierauf von dem Arbeiter auf die Platte gebracht, mittelst des Streckeisens, mit dem er nach der Achsenrichtung in den Cylinder fährt, nach beiden Seiten ausgebogen und nun die ausgebreitete Tafel, um sie vollkommen zu ebnen, mit dem Plättholz oder Polirholz überfahren. Alsdann wird die Tafel mit dem Streckeisen durch die Oeffnung g g hindurch auf die Platte in den Kühlofen C geschoben, wo sie bald so weit erkaltet ist, dass sie aufrecht gegen die Eisenstangen d d gestellt werden kann. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis der Ofen gefüllt ist. Alsdann wird er geschlossen, um die Glastafeln ganz allmälig abkühlen zu lassen.

Gerieftes Tafelglas wird dadurch erhalten, dass man die Walze in eine Form von Bronce bläst. Die in der Form gebildeten Vertiefungen bleiben auch nach dem Strecken.

Zur Vermeidung der Verluste, die durch die Ueberführung der Glastafel von der Platte des Streckofens auf die des Kühlofens bedingt sind, hat Kirn eine Vorrichtung angegeben, die entschiedene Vortheile darbietet. Sie besteht aus zwei übereinander verschiebbaren, sehr dünnen Streckplatten, die abwechselnd übereinander hinweg von dem Streckofen in den Kühlofen und umgekehrt geschoben werden. Man bringt

zuerst den Glascylinder auf die Platte, die gerade im Streckofen sich befindet und schiebt dieselbe nach dem Plätten in den Kühlofen, lässt hier abkühlen und stellt die Glastafel aufrecht. Während letztere noch auf der Streckplatte im Kühlofen liegt, wird auf die zweite Platte, die sich mittlerweile im Streckofen befindet, ein zweiter Cylinder gebracht und darauf geglättet u. s. f.

Nach einem ganz neuen Princip ist der Streckofen von CHANCE construirt. Derselbe besteht aus zwei nebeneinander stehenden, durch eine Oeffnung mit einander communicirenden Theilen: dem Streckofen und dem Kühlofen. Die Herde beider Ofen haben eine runde Basis und können durch eine eigene Mechanik in rotirende Bewegung versetzt werden. Jeder Ofen ist durch radiale Scheidewände in 8 Abtheilungen mit je einer Streckplatte getheilt. In jede dieser Abtheilungen kommt eine Glastafel zu liegen. Der aufgesprengte Glascylinder wird, nachdem er die Vorwärmeröhre passirt hat, in die erste der 8 Abtheilungen des eigentlichen Streckofens eingeschoben, bewegt sich von da mit der ganzen Herdscheibe in die zweite Abtheilung, unter der sich die Feuerung befindet und in welcher das Strecken und Plätten ausgeführt wird. Von da gelangt die Glastafel in die dritte, vierte u. s. f., bis in die siebente Abtheilung, von wo aus sie dann zur weiteren Abkühlung durch die Verbindungsöffnung in eine Abtheilung des Kühlofens geschoben wird. Unter der achten Abtheilung des Streckofens befindet sich eine zweite Feuerung, durch welche die Herdplatte für einen zweiten Umgang vorgewärmt wird. Der Kühlofen ist nach demselben Princip construirt, wie der Streckofen, nur dass die Glastafeln nicht auf Steinplatten, sondern auf Drähten liegen, die in radialer Richtung ausgespannt sind. Nach einem Umgang in diesem Ofen sind die Glastafeln hinreichend gekühlt, um herausgenommen werden zu können.

Die Tafeln haben, sowie sie aus dem Streckofen kommen, eine Länge von 40—50 Zoll, eine Breite von 20—30 Zoll; doch werden diese Dimensionen häufig überschritten.

Die feineren Sorten der Glastafeln werden schliesslich noch polirt, eine Operation, von der weiter unten noch die Rede sein wird.

M o n d g l a s. Die Fabrication dieser Sorte von Planglas ist in neuerer Zeit sehr in Abnahme gekommen; denn wenn gleich sich das Mondglas gegenüber dem Walzenglas durch seinen bedeutenden Glanz auszeichnet, bietet dennoch die Bereitung des Mondglases verhältnissmässig so bedeutende Schwierigkeiten und ist mit so grossen Verlusten verbunden, dass man von der Fabrication desselben fast vollständig

abgekommen ist. Am längsten hielt sich die Mondglasfabrication noch in England.

Der Arbeiter befestigt durch wiederholtes Eintauchen der Pfeife in den Glashafen eine hinlängliche Glasmasse an derselben und bildet daraus durch Blasen zuerst eine Kugel. Diese wird in einem grösseren Arbeitsloch angewärmt, die Pfeife in eine schnell drehende Bewegung versetzt, wodurch der Boden der Kugel platt wird und eine kreisförmige Scheibe bildet. In die Mitte dieser Scheibe wird nun das Hefteisen (eine der Pfeife ähnliche dünnere, nicht hohle Eisenstange) mit Glasmasse angelöthet, und der Hals der Kugel von der Pfeife abgeschnitten. Die dadurch entstandene Oeffnung der Glasmasse wird nun angewärmt und unter fortwährendem Drehen durch ein Holzstück so erweitert, dass eine Glocke entsteht, die von Neuem erwärmt wird. Das Hefteisen wird darauf horizontal auf eine andere Eisenstange gelegt und sehr rasch gedreht. Durch die Centrifugalkraft breitet sich der Rand der Glocke so aus, dass jetzt eine Scheibe entsteht, die nur in der Mitte dicker ist, sonst aber ziemlich gleiche Glasstärke hat. Die Scheibe wird nun auf ein Bett von heisser Asche in die Nähe des Kühlofens gebracht, von dem Eisen abgesprengt, dann mit einer Gabel in den Kühlofen geschoben und dort senkrecht aufgestellt.

Indem nun die Scheibe zerschnitten wird, um den mittleren dickeren Theil zu entfernen, erhält man zwei halbmondförmige Scheiben. Daher der Name Mondglas. Es ist leicht ersichtlich, dass beim Zerschneiden desselben in regelmässige Scheiben grosse Abfälle entstehen müssen, wesshalb es auch viel theurer ist, als das Walzenglas.

7. Hohlglas.

Die Materialien, die man zur Fabrication der verschiedenen Hohlglassorten verwendet, sind sehr verschiedener Art. Zur Herstellung der grünen, gelben, braunen etc. Hohlgläser lassen sich die unreinsten Rohmaterialien verwenden, wenn nur Kieslesäure und Basis im richtigen Verhältniss zu einander stehen; denn enthält ein Flaschenglas zu viel Alkali, so kann es z. B. schon von den Säuren des Weins angegriffen werden, enthält es zu viel Kieselsäure, so wird es zu schwer schmelzbar. Sehr vorsichtig muss man dagegen mit der Auswahl der Rohmaterialien zu Werke gehen, wenn es sich um Gewinnung von weissem Hohlglas handelt. Soll es vollständig farblos werden, so darf sogar nicht einmal Natron, sondern muss vielmehr Potasche genommen werden, weil die Natrongläser immer einen Stich in's Grünblaue zeigen.

In Folgendem ist eine Zusammenstellung von Glassätzen für verschiedene Sorten Hohlglas gegeben.

Grünes Bouteillenglas.

Gelber Sand . . .	100	100	100	100	40
Frische Holzasche .	60—70	50	—	35	—
Ausgelaugte Asche	160—170	—	—	165	—
Varec-Soda . . .	30—40	200	—	35	—
Kochsalz	—	—	—	—	6
Glaubersalz . . .	—	—	8	—	—
Kreide (Kalk) . .	—	—	10	—	8
Lehm	80—100	80—100	—	80	—
Mergel	—	—	—	—	—
Eisenschlacken . .	—	—	—	—	50
Feldspath . . .	—	—	—	—	80
Glasscherben . . .	100	100	—	100	—

Halbweisses Hohlglas *.

Sand	100	100
Potasche . . .	50—60	30—35
Kalk	10—12	17
Asche	—	110—120
Braunstein . .	0,5	0,25—0,5
Glasscherben .	60—66	—

Weisses Hohlglas.

Sand oder Quarzpulver	100	100	100
Potasche	50—60	41,5	54
Kalk	10—12	17,5	15
Braunstein . . .	0,5	?	1
Glasscherben . . .	—	—	100

Man mischt übrigens den Sätzen auf weisses Glas und besonders denjenigen für halbweisses sehr häufig statt Potasche theilweise oder ganz Soda zu.

Bei der Verfertigung des Hohlglases ist das Hauptwerkzeug wieder die Pfeife; zugleich werden auch passende einfache Formen zu Hülfe genommen, um dem Hohlglase die äussere Gestalt und Grösse zu geben. Bei dem Blasen einer Flasche z. B. wird, nachdem die Glasmasse mit der Pfeife aufgenommen ist, zuerst mit einem flachen Eisen das Glas von der Pfeife nach vorn geschoben, hineingeblasen und die Masse in die Vertiefung des Wallholzes gebracht. Nach dem Anwärmen derselben wird sie über die Marbelplatte und zuletzt in einer cylindrischen

* Nach Musprat-Stohmann 2. Aufl., II. Bd., S. 1345.

Form aufgeblasen, wobei durch in die Höhe ziehen der kältere Hals der Flasche sich verlängert, ohne sich aufzublasen, während der Bauch richtigen Durchmesser und richtige Höhe erhält. Alsdann wird der Boden der Flasche angewärmt und mit einem Eisen, dem **Nabeleisen**, in der Richtung der Flaschenachse eingedrückt, um die gewöhnliche Vertiefung zu erhalten und einen ebenen Rand zu bilden, auf dem die Flasche feststeht. Nachdem ein zweites Eisen mittelst Glas in der Vertiefung des Bodens befestigt ist, wird der Hals von der Pfeife abgesprengt, in ein Arbeitsloch gehalten, um die scharfen Ränder abzuschmelzen und jetzt noch mittelst eines anderen Eisens etwas geschmolzenes Glas in der Form eines Fadens um die Mündung der Flasche gelegt, um dem Hals eine grössere Stärke zu geben. Mit einer Scheere wird der Hals von aussen geebnet und innen cylindrisch ausgeweitet. Ein Junge trägt sodann die noch am Eisen befindliche Flasche in den Kühlofen, wo er die Flasche durch einen leichten Schlag auf das Eisen ablöst. Zuweilen wendet man vollständig mehrtheilige Formen an, in welchen die Flaschen rasch fertig geblasen werden und dabei ohne Weiteres ganz gleiche Grössen und Formen erhalten, was sonst trotz der Geschicklichkeit des Arbeiters nur bis zu einem gewissen Grad zu erreichen ist.

Die **Kühlöfen für Hohlglas** sind entweder sogenannte Nebenöfen, die durch die abziehende Feuerluft des Glasofens erhitzt werden, oder es sind Kühlöfen mit eigener Feuerung. Die letzteren werden mittelst Holz- oder Kohksfeuerung auf etwa 270° C. gebracht, dann die Flaschen eingelegt und so lange darin liegen gelassen, bis sie die Ofentemperatur angenommen haben. In England findet man continuirlich wirkende Kühlöfen. Sie bestehen aus einem langen überwölbten und durch eigene Feuerung erhitzten Canal, durch welchen sich auf zwei Schienen Wagen hindurchbewegen. Diese werden mit den zu kühlenden Flaschen bepackt und langsam von dem einen, heisseren nach dem anderen kühleren Ende des Canals geschoben, wo sie so weit gekühlt ankommen, dass sie herausgenommen werden können. Statt der Wagen kann man auch Ketten ohne Ende durch den Kühlofen gehen und auf denselben in Kästen oder auf Platten die zu kühlenden Gegenstände durch den Ofen passiren lassen.

Gute Flaschen müssen nicht blos dem gewöhnlichen Temperaturwechsel widerstehen, sondern häufig auch, wie z. B. bei Champagner, Sodawasser etc. von innen einen starken Druck aushalten. Um dies zu können, müssen sie überall gleich stark im Glase und gut gekühlt sein. Um dem Verlust beim Zerspringen gefüllter Champagnerflaschen zu entgehen, prüft man wohl in solchen Fabriken vor dem Gebrauch

jede einzelne Flasche auf einen Druck von 12 Atmosphären, indem man mit einer Maschine Wasser hineinpumpt.

Sehr grosse runde Flaschen, wie z. B. die Schwefelsäure-Ballons, werden dadurch aufgeblasen, dass der Bläser in die wenig aufgeblasene Glaskugel Wasser mit dem Mund durch die Pfeife einspritzt und diese dann mit dem Daumen verschliesst, wobei der sich bildende Dampf die Masse kugelförmig auftreibt.

Auf 3500 gewöhnliche Flaschen rechnet man einen Verbrauch von 100 Hectoliter Steinkohle.

8. Spiegelglas.

Das Spiegelglas wurde in früherer Zeit allgemein nach der Methode der Walzenglasfabrication hergestellt. Man erhielt nach dieser Methode jedoch niemals vollkommen glatte Platten, sie waren vielmehr ebenso wie das Fensterglas schlierig und unrein und gaben in Folge dessen verzerrte Bilder. Vollkommen ebene Spiegelplatten konnten erst hergestellt werden, nachdem STEWART im Jahr 1691 das Giessen der Spiegel eingeführt hatte. Diese letztere Methode trat seit jener Zeit immer mehr und mehr an die Stelle der ältern und hat diese jetzt vollkommen verdrängt.

Die Dicke der Spiegel erfordert ein sehr weisses Glas, desshalb wäre das Kali-Glas der grösseren Farblosigkeit wegen vorzuziehen. Da das Natronglas aber leichtflüssiger ist und sich desshalb besser läutern und giessen lässt, wendet man dieses an, ist aber bei der Auswahl der Rohmaterialien desto sorgfältiger. Namentlich bei sehr dicken Spiegelgläsern muss auf Herstellung eines möglichst weissen Glases mit Sorgfalt geachtet werden, indem die Färbung des Glases um so mehr zur Wirkung kommt, je dicker die Glasplatte ist. Man giebt den Spiegelplatten von mittlerer Grösse eine Dicke von 5—12 Millimeter, geht aber bei sehr grossen Spiegeln bis zu 14 und mehr Millimeter Dicke.

Die Dicke, besonders grösserer Spiegel, erhöht die Gefahr, Wellen, Knoten, Schlieren etc. im Glase zu bekommen. Diese Fehler zeigen sich erst, wenn die Bearbeitung des Spiegels schon verhältnissmässig weit vorgeschritten ist und bedeutende Kosten verursacht hat, und es bleibt dann nichts übrig, als die besseren Stücke zu kleineren herauszuschneiden. Namentlich zur Beseitigung dieser Fehler nimmt man möglichst leicht schmelzbares Glas, also Natronglas und da die Leichtschmelzbarkeit zunimmt mit der Menge des Natrons, nimmt man dasselbe auch möglichst alkalireich. Man darf jedoch mit dem Zusatz an Alkali nicht zu weit gehen, weil sonst das Glas hygroscopisch und

in Folge dessen mit der Zeit auf der Oberfläche blind wird. Als Natron-Zusatz nimmt man gewöhnlich Soda, an manchen Orten jedoch auch Glaubersalz mit Kohle, oft auch Beides.

Glassätze für Spiegelglas.

	I	II	III
Sand	300	100	100
Soda	100	—	33
Glaubersalz	—	39	—
Kalk (an der Luft zerfallen)	43	—	14
Kalkstein	—	39	—
Braunstein	0,5	—	—
Arsenik	—	0,4	—
Holzkohle	—	2,5	—
Glasscherben	300	—	100

Der Glassatz I ist nach der Angabe von Payen, II von der Spiegelfabrik Stolberg (bei Aachen), III von der Fabrik St. Gobain nach Dumas.

Der Spiegelgussofen enthält gewöhnlich 10 bis 12 Glashäfen mit rundem oder ovalem Querschnitt, oben offen; ausserdem viereckige Wannen zum Läutern und Reinigen des Glases. Jede Wanne muss die ganze zu einem Spiegel nöthige Glasmasse aufnehmen können. Man hat daher Wannen von verschiedener Grösse: kleine, mittlere und grosse. Die Wannen haben rund herum einen 6 Centimeter tiefen und 3 Centimeter breiten Einschnitt oder Gürtel, um sie mit der Zange sicher fassen zu können.

Der sorgfältig gemischte Glassatz wird in drei Theilen nach einander in die Schmelzhäfen so eingetragen, dass die nächste Portion immer erst zugegeben wird, wenn die vorige schon geschmolzen ist. Nachdem die Masse längere Zeit im Schmelzen erhalten worden ist, wird die vorher vollständig gereinigte Wanne in den Ofen eingesetzt, das Loch verstellt und verschmiert. Jetzt erst, nachdem die Wanne die Temperatur des Ofens angenommen hat, wird die flüssige Glasmasse aus den Glashäfen mittelst eines kupfernen Löffels vorsichtig, so dass die zu Boden gesetzten Unreinigkeiten nicht aufgerührt werden, in die Wanne umgefüllt. Nach dreimaligem Eintauchen wird der Löffel durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt, weil er sonst leicht schmelzen könnte.

Die Oefen werden nun wieder vollständig geschlossen, das Glas in den Wannen noch einige Stunden geläutert. Um sich zu überzeugen, ob die Glasmasse zum Giessen vollständig präparirt ist, wird

mittelst einer Pfeife Probe genommen. Man taucht zu diesem Zweck die Spitze der Pfeife in die geschmolzene Glasmasse, zieht sie wieder heraus und beurtheilt an der in Gestalt einer Birne oder einer Glasthräne anhängenden Glasmasse, ob dieselbe die richtige Consistenz hat und keine Luftblasen mehr enthält. Ist der richtige Punkt eingetreten, so werden die Wannen aus dem Ofen gezogen, die Glasmasse zu einer Spiegelplatte ausgegossen. Jede Wanne liefert einen Spiegel. Nur wenn es sich um Herstellung sehr grosser Spiegel handelt, giesst man hie und da zwei Wannen voll Glasmasse auf eine Form, riskirt aber dabei, eine Platte mit zwei Zonen von verschiedener Nuance zu erhalten.

Während die Glasmasse in der Wanne noch geläutert wird, beschäftigt man sich während 5 bis 6 Stunden damit, die Giesstafel, sowie den Kühlofen vorzuwärmen. Die Giesstafeln oder -platten wurden früher allgemein aus Bronce, neuerdings jedoch werden sie auch aus Gusseisen angefertigt; sie haben eine Dicke von 20 bis 22 Centimeter. Man hat zwar Versuche gemacht, Spiegel auf Platten von nur 5 Centimeter Dicke zu giessen, doch hat die Erfahrung gezeigt, dass derartige Platten nur für ganz kleine Spiegel mit wenig Glasmasse brauchbar sind. Die übrigen Dimensionen der Platten sind sehr verschieden je nach den Spiegelgrössen, die beabsichtigt werden. In grösseren Etablissements hat die Platte eine Länge von 5 bis 6 Meter, eine Breite von 3 bis 3,5 Meter. Demgemäss variirt auch das Gewicht. Es steigt bis auf 35,000 und mehr Kilogramm. Selbstverständlich muss die Platte vollkommen eben sein.

Die Giessplatte ruht auf einem starken Gestell, dessen Füsse mit eisernen Rollen versehen sind, um die Tafel vor den Kühlofen fahren zu können.

Die Dicke des Spiegels wird durch broncene oder eiserne Leisten bestimmt, die so lang wie die Tafel sind, eine Breite von 27 Millimeter haben. Die Dicke derselben, 5 bis 12 Millimeter, nimmt zu mit der Grösse des zu giessenden Spiegels. Ihre Entfernung voneinander giebt die Breite des Spiegels. Um die auf dieser Platte zwischen den Leisten ausgegossene Glasmasse gleichmässig auszubreiten, dient eine Walze aus Eisenguss oder Bronce, die auf den Leisten aufliegt und läuft, also so lang ist als die Platte breit. Ihr Durchmesser beträgt 40 bis 60 Centimeter, ihr Gewicht variirt zwischen 1000 und 1500 Kilogrammen. Sehr wesentlich ist, dass dieselbe vollkommen rund, auf der Oberfläche frei von Blasen und anderen Fehlern ist. Die Bewegung der Walze wird mittelst zweier Griffe bewirkt, die an der Achse derselben angebracht sind.

Ist die Giesswanne aus dem Ofen gezogen, so wird sie auf einen

Wagen gestellt, schnell zu der Giessplatte gefahren, mit einer Zange, der Giesshafenzange, gefasst und in die Ketten eines Krahns eingehängt. Mittelst dieses wird sie in die Höhe gehoben, von allen Seiten sorgfältig gereinigt und 32 Centimeter über die Giessplatte in schwebende Lage gebracht. Zwei Arbeiter packen nun die Handhaben der Zange, um durch Neigen die flüssige Masse auf die Glastafel zu giessen. Nun wird sogleich die Walze hinter der Giesswanne her in Bewegung gesetzt, dadurch das Glas gleichmässig vertheilt und das überflüssige Glas abgestreift, welches in einen Trog mit Wasser abfliesst. Das Gewicht der Walze ist hinreichend, alles überflüssige Glas vor sich her zu treiben und es bildet sich so zwischen Walze, Platte und Leisten eine vollkommen ebene Tafel von der Dicke der Leisten.

Die Walze wird nun auf den Bock gebracht, die Leisten werden weggenommen und von der Glastafel die Nähte abgeschlagen. Während ein Theil der Arbeiter damit beschäftigt ist, den Kühlofen zur Aufnahme der Glastafel vorzubereiten, nimmt ein anderer Theil derselben eine neue, mit Glasmasse gefüllte Giesswanne aus dem Ofen, um damit nach Hinwegnahme der ersten Glastafel einen neuen Guss auszuführen. Ist die Glastafel, wenn sie in den Kühlofen eingeschoben wird, noch weich, so wird ihre Oberfläche leicht rauh, was durch das darauf folgende Poliren wieder beseitigt werden muss.

Man giesst auf einer Giessplatte, um zu verhindern, dass zu starke Erhitzung eintritt, nur sechs Tafeln hintereinander.

Die Kühlöfen, in welche die Glastafeln von der Giessplatte aus geschoben werden, sind so gross, dass zwei Tafeln nebeneinander und drei hintereinander, also im Ganzen 6 Tafeln gelegt werden können. Sie haben gewöhnlich drei Oeffnungen zum Einführen der Scheiben, eine vollkommen ebene Sohle, die mit feinem Sand bedeckt ist. Der Kühlofen darf weder zu heiss noch zu kalt sein; er muss, wenn die Glastafeln eingesetzt werden, dunkle Rothgluth haben. Wenn er mit Tafeln gefüllt ist, werden die Oeffnungen zugemauert und so bleibt er 6 bis 10 Tage stehen, bis er so weit abgekühlt ist, dass die Glastafeln ohne Gefahr herausgenommen werden können. Neuerdings hat man die Kühlöfen so weit verbessert, dass eine Kühlzeit von 4 Tagen ausreicht, wodurch natürlich keine so grosse Anzahl derselben mehr nothwendig ist.

Taf. XIV, Fig. 1 ist ein senkrechter Durchschnitt, Fig. 2 der Grundriss eines Spiegelglas-Hauses (halle) mit Glasofen, Giessplatte, Kühlofen etc. gegeben. A ist der Glasofen mit den Giesswannen C C, P ein Blechaufsatz, der in das Rohr Q übergeht, n n sind die Oeffnungen zum Einstellen und Wiederherausnehmen der Giesstiegel, die

während des Schmelzens und Läuterns der Glasmasse verschlossen sind, M ein gewölbter Raum, aus welchem die Luft nach der Ofenfeuerung zieht und von welchem aus das Feuer geschürt wird. Die Feuergase entweichen aus dem Ofen durch die 12 kleinen Kamine d d. Die Oefen waren früher allgemein für Holzfeuerung, neuerdings sind sie jedoch für Steinkohlenfeuerung eingerichtet. G G sind zwei Krahnen rechts und links von dem Ofen, durch welche die Giesstiegel E E über die Giessplatten T T gehoben werden. Der Krahn bewegt sich auf den beiden Schienen G′, der Giesstisch auf den Schienen T′ T′. R ist die Walze zum Ausbreiten der Glasmasse auf der Giessplatte, R′ ein Gestell, über welches die Spiegelplatte in den Kühlofen R geschoben wird. F ist der Feuerraum für die Kühlöfen, N Gewölbe unter dem Kühlofen; R″ R″ Schienen, auf welchen das Gestell zum Ueberführen der Spiegeltafel in die Kühlöfen beliebig hin und her gefahren werden kann.

Die Rostlänge beträgt ungefähr 6,5 Meter. Ofendauer 8—12 Monate. Wenn die Zusammensetzung der feuerfesten Steine schlecht ist, so muss der Ofen sehr bald ausser Gebrauch gesetzt werden, indem sonst Tropfen geschmolzenen Silicates in die Glashäfen fallen, sich entweder in der Glasmasse auflösen und sie färben, oder nicht auflösen und Knoten bilden. Die Heizer lösen sich von 8 zu 8 Stunden ab; die Heizzeit zerfällt in drei Perioden: Schmelzen, Läutern und Glühen. Wenn der Prozess des Schmelzens in den verschiedenen Häfen des Ofens nicht gleich weit gediehen ist, so wird in den Häfen, die noch zurück sind, durch Zusatz von Glasscherben nachgeholfen. Die Schmelzperiode dauert 7, die Läuterungsperiode 6 Stunden ungefähr. Nach der zweiten Periode wird das Feuer gemässigt, damit die Glasmasse die zum Giessen nöthige Consistenz annimmt. Zum Giessen von 12 Spiegeln rechnet man 60 Minuten.

Die aus dem Kühlofen genommenen Platten sind rauh und undurchsichtig, sie müssen vor der Verarbeitung auf Spiegel geschliffen und polirt werden, damit sie vollständig glatt und durchsichtig erscheinen. Vorher aber werden die Platten noch einer genauen Besichtigung unterworfen, die fehlerlosen Tafeln werden mittelst eines Diamantes blos seitlich zugeschnitten, während diejenigen mit fehlerhaften Stellen so zerschnitten werden, dass möglichst grosse Stücke und möglichst wenig Abfall entstehen.

Das Schleifen der zugeschnittenen Glastafeln wurde früher allgemein mittelst Handarbeit ausgeführt, neuerdings jedoch wendet man auch hiezu Maschinenkraft an. Eine grössere Spiegeltafel wird mittelst Gyps auf einen festen Tisch aufgekittet, dann wird, bei Handarbeit,

eine kleinere Tafel auf gleiche Weise an einen grösseren Stein gekittet, um als Schleifplatte zu dienen. Wird mit Maschinenkraft gearbeitet, so befestigt man die kleinere Tafel an einem eisernen Rahmen. Zwischen beide Platten wird gröberer Sand oder zerkleinerter Feuerstein, nach und nach immer feiner und feiner, und Wasser gegeben, und die Schleifplatte auf der darunterliegenden entweder mit der Hand, oder mit der Maschine in Bewegung gesetzt. Letztere ist eine theils drehende, theils hin und herschiebende, so dass die beiden Tafeln ihre gegenseitigen Stellungen fortwährend verändern. Nachdem die Operation des Schleifens mit Sand beendigt ist, wird letzterer mittelst Wassers abgespült und Smirgel zwischen die beiden Tafeln gegeben.

Nachdem die ersten Seiten der Glastafeln vollständig geschliffen sind, werden sie umgedreht und die beiden anderen Seiten auf dieselbe Weise geschliffen wie die ersten.

Nach dem Newton'schen Verfahren werden die zu schleifenden Glastafeln mittelst eines Gestells über einer rotirenden runden Eisenplatte so befestigt, dass der Mittelpunkt der Glastafel ausserhalb des Mittelpunktes der Eisenplatte zu liegen kommt. Rotirt nun die letztere, so wird die Glastafel, die in ihrem Gestell sich beliebig um ihren Mittelpunkt drehen kann, ebenfalls in rotirende Bewegung versetzt und dadurch sehr rasch und vollkommen geschliffen. Selbstverständlich werden auch hier die verschiedenen Schleifpulver mit Wasser in Anwendung gebracht.

Das Poliren der geschliffenen, noch matten Glastafeln wird, ebenso wie das Schleifen, jetzt fast nur noch mittelst Maschinenarbeit ausgeführt. Die Polirmaschine besteht aus einem flachen Brett, dessen untere Seite mit dickem Filz überzogen ist. Letzterer ist mit Colcothar oder mit Eisenoxyd imprägnirt. Man kann dazu das Eisenoxyd der Nordhäuser-Säure-Fabriken nehmen, nur wird es noch gepulvert und geschlemmt, damit es ein feines gleichmässiges Pulver bildet.

Tafel XV, Fig. 1 ist eine Polirmaschine im verticalen Durchschnitt, Fig. 2 im Grundriss zu sehen. A ist die Welle, welche die ganze Maschine in Bewegung setzt, A' A' das daran befestigte Zahnrad. In dieses greifen die Zahnräder B und C ein, von welchen das letztere die eine in der Zeichnung zu sehende Polirmaschine treibt. Die Zahnräder kann man mittelst des Frictionskuppelungsmuffs V in einandergreifen lassen und wieder auseinander stellen. E ist die Stange, welche die Bewegung von dem Zahnrad auf die Polirmaschine überträgt, F die Führungsstange, G G sind die Polirkasten, H ein Balancier, mittelst welchen die Polirkasten beliebig aufgedrückt oder abgenommen werden können, J J sind Schienen, auf welchen der Polirtisch

I hin und her geschoben werden kann. Der Tisch, auf welchen die zu polirenden Platten aufgekittet werden, ist entweder aus Stein oder aus Holz. K L ist ein Gestell aus Gusseisen.

Die Spiegeltafeln werden so lange polirt, bis sie eine vollständig glänzende Oberfläche angenommen haben. Alsdann werden sie abgenommen und mit ganz verdünnter Salzsäure abgewaschen, um den Rest des daran haftenden Gypses und Polirroths abzunehmen.

Das Belegen der Spiegel mit Zinnamalgam, Verbindung von Zinn und Quecksilber, wird in folgender Weise ausgeführt. Es wird ein Blatt Staniol (Zinn) auf einer vollkommen ebenen, mit einer Kante versehenen Marmorplatte oder einem anderen ebenen Tisch mit Hülfe einer Bürste glatt ausgebreitet, darauf eine geringe Menge Quecksilber gegossen, mit einem wollenen Lappen auf dem ganzen Staniolblatt ausgebreitet und hierauf mit einer etwa 10 Millimeter hohen Schicht Quecksilber übergossen. Alsdann wird die Spiegeltafel zwischen Quecksilber und der unten liegenden Zinnamalgamschicht von der einen Seite her hineingeschoben. Wenn die Tafel genau über dem Amalgamblatt liegt, wird der Tisch allmälig mehr und mehr geneigt, so dass das überschüssige Quecksilber in ein untergestelltes Gefäss abfliesst.

Zu gleicher Zeit wird die Platte mehr und mehr mittelst Gewichten beschwert, so dass sie vollkommen fest an das Amalgamblatt angedrückt wird und letzteres beim Abnehmen der Tafel an derselben haften bleibt. Der Spiegel wird dann noch, damit das überschüssige Quecksilber abfliesst, einige Zeit aufrecht hingestellt.

Zur Beseitigung der vielen Missstände, die beim Belegen der Spiegel mit Zinnamalgam eintreten, worunter vor Allem der schädliche Einfluss der Quecksilberdämpfe auf die Arbeiter zu zählen ist, hat man Versuche gemacht, Spiegel durch Versilberung herzustellen. Versilberte Spiegel haben ausserdem noch den Vortheil, dass sie viel heller und klarer sind als die Zinnamalgam-Spiegel.

Nach der LIEBIG'schen Methode der Versilberung werden 10 Grms. Höllenstein (salpetersaures Silberoxyd) in 200 C. C. Wasser gelöst, diese Lösung mit soviel Salmiaklösung übersättigt, dass der Anfangs entstandene Niederschlag sich wieder auflöst. Hiezu kommen 450 C. C. Kalilauge vom spec. Gewicht 1,050 und 450 C. C. Natronlauge vom spec. Gewicht 1,035. Das Ganze wird dann auf 1450 C. C. verdünnt, mit soviel verdünnter Höllensteinlösung versetzt, dass ein bleibender grauer Niederschlag entsteht und dann auf 1 $^1/_2$ Liter verdünnt.

Bei Verwendung dieser Flüssigkeit wird sie mit $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ ihres Volumens Milchzuckerlösung (1 Theil Milchzucker und 10 Theile Was-

ser) vermischt, wodurch Reduction und Ausscheidung von metallischem Silber erfolgt. Befestigt man über dieser Flüssigkeit eine Glasplatte so, dass die eine Seite derselben die Flüssigkeit berührt, so wird sie nach einiger Zeit von einem hellen, fest haftenden Silberspiegel beschlagen.

Die Anwendung der Versilberung zur Fabrication der Spiegel gewinnt in neuerer Zeit immer mehr an Ausdehnung.

Zur Glasversilberung nach MARTIN sind folgende Flüssigkeiten nöthig: 1) Lösung von 40 Grms. salpetersaurem Silber in 1 Liter Wasser. 2) Verdünntes Ammoniak auf 70 C. C. Ammoniak von 24° 1 Liter Wasser. 3) 40 Grms. Aetzkali in 1 Liter Wasser. 4) 25 Grms. Zucker werden in 250 Grms. Wasser gelöst, 3 Grms. gewöhnliche Salpetersäure zugesetzt, die Mischung ungefähr 10 Minuten lang gekocht (um den Zucker zu invertiren), erkalten gelassen und dazu soviel Kalilauge (Nr. 3) gesetzt, dass die Flüssigkeit nur noch ganz schwach sauer reagirt. Zur Verhinderung der Gährung kommen 50 C. C. Alkohol dazu, dann wird das Ganze auf $^1/_2$ Liter mit Wasser verdünnt.

Die zu versilbernde Spiegelplatte wird mit verdünnter Salpetersäure und Wasser vollkommen gereinigt, nach vollständigem Abtrocknen mit einem Ueberzug eines Gemischs von 1 Vol. Kalilösung (Nr. 3) und 1 Vol. Alkohol versehen und die Platte so in eine Wanne mit Wasser gesenkt, dass die bestrichene Fläche noch $^1/_{20}$ Centimeter von dem Boden der Wanne absteht. Nachdem man durch Schaukeln die Lösung des alkalischen Ueberzugs im Wasser bewirkt hat, bringt man die Platte in ein Bad von folgender Zusammensetzung: 15 C. C. der Lösung Nr. 1, 15 C. C. von Nr. 2, 15 C. C. von Nr. 3 und 15 C. C. von Nr. 4. In demselben wird die Platte herumbewegt, während sich seine Farbe in kurzer Zeit in röthlichgelb, braungelb bis schwarz umwandelt. Der Prozess ist beendigt, sobald sich an der Oberfläche der Lösung glänzende Silberblättchen zeigen. Man nimmt den Spiegel heraus, wäscht ihn mit Wasser gut ab, und trocknet ihn mit Fliesspapier.

Man fertigt in neuester Zeit auch Spiegel mit Hinterlagen von metallischem Platin an.

JOUGLET beschreibt die Fabrication derartiger Platinspiegel in folgender Weise. 100 Grms. Platin werden in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 1400 Grms. Lavendelöl in kleinen Portionen zerrieben. Man lässt 8 Tage stehen, decantirt, lässt weitere 6 Tage stehen und filtrirt. Die klare Flüssigkeit wird mit einem innigen Gemisch von 25 Grms. Bleiglätte, 25

Grms. borsaurem Bleioxyd und 8—10 Grms. Lavendelöl innigst vermengt und die erhaltene Masse auf die Glastafel gleichmässig dick aufgetragen. Die so präparirte Glastafel lässt man trocknen und glüht sie dann in eigenen Muffeln, wobei metallisches Platin reducirt wird das einen glänzenden, jedoch nicht sehr hellen Spiegel liefert.

Zum Vergolden des Glases (vergoldete Spiegel) verwendet man nach BÖTTGER die folgenden Lösungen: 1 Grm. Feingold wird in Königswasser gelöst, die Säure verjagt und der Rückstand in 120 C. C. destillirtem Wasser gelöst. 2) 6 Grms. Natronhydrat in 100 C. C. Wasser. 3) 2 Grms. gewöhnlicher Stärkezucker in 24 C. C. destillirtem Wasser gelöst; dazu 24 C. C. Alkohol (von 80 p.C.), 24 C. C. käuflichen Aldehyd von 0,870 spec. Gewicht. Zur Vergoldung wird ein Gemisch von 4 Volumen der Lösung Nr. 1, 1 Volumen von Nr. 2 und $^1/_{16}$ Volumen von Nr. 3 rasch vermischt und die zu vergoldende Glasplatte soweit in das Gemisch getaucht, dass sie darauf schwimmt und nur eine Seite benetzt wird. Nach 5 Minuten ist die Vergoldung beendigt. Zur Vergoldung von Hohlgläsern schwenkt man die Mischung 5 Minuten lang darin herum.

9. Krystallglas.

Das Krystallglas ist ein Kali-Blei-Glas, und ist demnach als ein Doppelsilicat von kieselsaurem Kali und kieselsaurem Bleioxyd zu betrachten. Reines Bleioxyd-Silicat ist gelblich gefärbt, welche Farbe erst verschwindet, wenn es mit einer hinreichenden Menge Kali-Silicat zusammengeschmolzen wird. Statt Bleioxyd kann auch Wismuthoxyd angewendet werden, doch ist dieses zur Verwendung in grösseren Massen zu theuer. Häufiger wird dagegen neuerdings das Zinkoxyd als Ersatz für Bleioxyd in Anwendung gebracht.

Das reine Krystallglas ist absolut farblos und zeigt ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen als die gewöhnlichen Glassorten. Sein spec. Gewicht liegt zwischen 2,900 und 3,255.

Die Materialien, welche zur Fabrication des Krystallglases angewendet werden, müssen von der grössten Reinheit sein. Die Kieselsäure muss vollkommen frei sein von Eisenoxyd und Manganoxyd, und es wird desshalb der zu verwendende Sand am Besten mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen; letztere muss dann wieder mittelst Wasser vollkommen ausgewaschen und der Sand durch Glühen vollständig getrocknet werden. In England wäscht man wohl auch den Sand blos mehrmals mit reinem Wasser durch Decantation, wobei die im Wasser suspendirten thonigen Bestandtheile desselben vollkommen entfernt werden.

Die Potasche wird gewöhnlich einem einmaligen Reinigungsprozess unterworfen, indem man die rohe Potasche mit ganz wenig Wasser auslaugt. Es löst sich dann hauptsächlich nur das kohlensaure Kali auf, welches durch Abdampfen und Calciniren wieder vollständig getrocknet wird, während das schwefelsaure Kali mit anderen Verunreinigungen ungelöst zurückbleibt.

Das Bleioxyd des Handels ist fast niemals hinreichend rein, es enthält Kupferoxyd, Eisenoxyd und Manganoxyd, welche das daraus bereitete Krystallglas färben würden. Es wird desshalb das Bleioxyd resp. die Mennige in den meisten Krystallglas-Fabriken selbst fabricirt, indem man ganz reines Blei in einem Reverberirofen bei mässiger Temperatur erhitzt und es in Mennige (Pb^3O^4) überführt. Die Anwendung der Mennige hat den grossen Vorzug, dass der bei ihrer Erhitzung frei werdende Sauerstoff die in den Rohmaterialien des Glassatzes allenfalls vorhandene organische Substanz oxydirt. Und dies ist in so fern sehr wesentlich, als die organische Substanz andernfalls dem Bleioxyd den Sauerstoff entziehen und dasselbe zu metallischem Blei reduciren würde, wodurch Trübung des Glases einträte.

Derselbe Zweck, Oxydation der organischen Substanz, wird übrigens auch durch einen Zusatz von Salpeter, den man in manchen Fabriken giebt, erreicht.

Ebenfalls zum Zweck der Verhinderung der Reduction des Bleioxydes im Glassatz wendet man bei der Bereitung des Krystallglases immer oben geschlossene Glashäfen (Taf. XVI, Fig. 7 und 8) an. Dieselben haben zum Beschicken und Herausnehmen der Glasmasse einen muffelartigen Ansatz, der in die Arbeitsöffnung hineinreicht, so dass es unmöglich ist, dass die reducirenden Gase oder der Kohlenstaub der Brennmaterialien mit der schmelzenden Glasmasse in Berührung kommen.

Die Zusammensetzung des Glassatzes ist in den verschiedenen Krytsallglas-Fabriken sehr verschieden. In folgender Zusammenstellung sind einige Glassätze nebeneinandergestellt:

Sand	300	300	300	300	100	100
Mennige . . .	200	200	215	180	70	60
Potasche . . .	100	90—95	110	120	30	20
Salpeter . . .	—	—	10	—	—	—
Borax	—	—	10	—	—	—
Glasscherben . .	300	100—200	—	300	—	—

Diesen Mischungen werden häufig noch 0,45 Theile Braunstein oder 0,60 Theile arsenige Säure zugesetzt.

Wie aus der Zusammensetzung der einen Mischung hervorgeht, wird zuweilen auch Borax zugesetzt. Borsäure soll nämlich, wie schon oben erwähnt, den Glanz des Glases bedeutend erhöhen.

Nachdem die Rohmaterialien innig miteinander vermischt sind, werden sie in kleinen Portionen in die Glashäfen gegeben und darin so rasch als möglich zum Schmelzen gebracht. Während des Schmelzens sind die Oeffnungen der Glashäfen verschlossen. Man braucht zum vollständigen Schmelzen des Glases etwa 14 Stunden und ebenso lange Zeit zur Verarbeitung der geschmolzenen Glasmasse eines Hafens, der circa 300 Kilogramm enthält.

Taf. XVI, Fig. 1, 2 und 3 ist ein Ofen für englisches Krystall auf Holzfeuerung abgebildet. Fig. 1 giebt die äussere Ansicht, Fig. 2 einen vertikalen Durchschnitt, und zwar die eine Hälfte durch die Axe des Feuerraums, die andere durch die Mitte eines der Nebenöfen zum Kühlen. Fig. 3 ist ein horizontaler Durchschnitt, halb durch den Feuerraum, halb in der Höhe des Nebenofens. Dieselben Buchstaben haben überall dieselbe Bedeutung. A A ist der Feuerraum, B B wannenförmige Häfen, c c c Arbeitslöcher von verschiedener Grösse, d d Tiegellöcher, e e Oeffnungen zu den Kühlöfen, H Kühlofen, m m eiserne Stangen, auf welchen die Träger der zu kühlenden Stücke laufen, welche nach und nach aus dem Kühlofen entfernt werden, g g Füchse, durch welche die Flamme in den Kühlofen schlägt.

Fig. 4, 5 und 6 stellt einen Krystallglasofen auf Steinkohlenfeuerung dar. Fig. 6 der Grundriss, Fig. 5 ein verticaler Durchschnitt, Fig. 4 ein solcher nach der Breite des Ofens. Fig. 7 und 8 zeigen einen Glashafen. A ist der Herd mit Rost, A′ A′ die Thüren desselben, A″ die Thüre zum Reinigen des Rostes, O der Aschenfall, B B die Tiegel, C C Arbeits- und Anwärmelöcher, D Gewölbe, g g g g′ g′ g′ die Rauchkanäle, E Kühlofen, E′ Thüre zum Kühlofen.

Das Krystallglas lässt sich leichter als gewöhliches Glas verarbeiten, weil es leichtflüssiger ist und, ohne zu entglasen, öfter angewärmt werden kann, wenn die Flamme nicht reducirend wirkt.

Das Formen geschieht entweder, wie beim gewöhnlichen Glas, durch Blasen an der Pfeife, oder durch Blasen in Metallformen bei Flaschen und dergleichen, oder endlich durch Pressen in solchen Formen bei Schüsseln, Tellern etc. Dieses durch Blasen oder Pressen in Formen erhaltene Glas ahmt das geschliffene nach. Es ist viel wohlfeiler, hat aber nie die scharfen Ecken und Kanten wie dieses, weil das Glas doch nie dünnflüssig genug ist, um die Formen ganz scharf auszufüllen. Es erkaltet zu rasch.

Das heisse Glas wird in den neben oder über dem eigentlichen Glasofen angebrachten Kühlofen abgekühlt.

Die geringe Härte, die Dichtigkeit und das starke Lichtbrechungsvermögen machen das Krystallglas zum Schleifen besonders geeignet. Dabei wird das Glas von dem Schleifer gegen kantige, scharfe oder abgestumpfte Scheiben angedrückt, die sich an einer mittelst Dampf in rasch rotirende Bewegung versetzten Welle befinden, so dass demnach die Glasschleiferarbeit am besten sich mit der umgekehrten Drechslerarbeit vergleichen lässt. Die Scheiben, sowie das Schleifpulver sind in den verschiedenen Stadien des Schleifens verschiedener Art. Zuerst wird es mit einer Scheibe aus Eisen und mit Sand und Wasser roh geschliffen, es folgt darauf das Feinschleifen mittelst einer Sandsteinscheibe, darauf das Poliren zuerst mittelst Holzscheibe und Bimsstein, zuletzt mittelst einer Korkscheibe und Zinnasche.

10. Flintglas und Crownglas.

Das Flintglas ist ebenfalls ein Bleiglas, welches hauptsächlich zu optischen Zwecken verwendet wird. Es muss desshalb möglichst farblos und frei sein von Wellen, Schlieren, Blasen etc. Sein spec. Gewicht schwankt zwischen 3,3 und 3,6.

Es hat sehr lange Zeit gedauert, bis es endlich gelang, einigermassen grosse, fehlerfreie Stücke von Flintglas, für optische Zwecke brauchbar, darzustellen. Es gelang dies zuerst Guinand, Vater, und wurde die Fabrication von seinem Nachfolger Bontemps noch bedeutend verbessert.

Der Glassatz, welcher bei dem Verfahren von Bontemps zur Anwendung kommt, hat folgende Zusammensetzung:

Sand . .	300	Kilogramm.
Mennige .	300	„
Potasche .	90	„

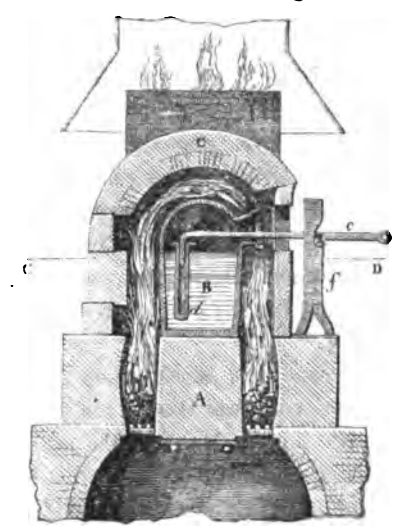
Dieses Quantum entspricht 3 Chargen eines Hafens und giebt ein Flintglas von dem spec. Gewicht 3,6.

Guinand fügte obiger Mischung noch hinzu:

Borax	5,5	Kilogramm.
Salpeter . . .	4	„
Arsenige Säure .	1	„
Braunstein . . .	1	„

Der Glasofen ist Fig. 168 und Fig. 169 abgebildet; erstere giebt einen verticalen, letztere einen horizontalen Durchschnitt des Ofens.

A ist die Bank, B der geschlossene Tiegel, dessen Haube in die Arbeitsöffnung mündet; a a sind Schüröffnungen, c eine eiserne Rührstange, welche in einem unschmelzbaren Thoncylinder d befestigt ist; f ist ein Bock mit einer Rolle zum Tragen des Rührhakens.



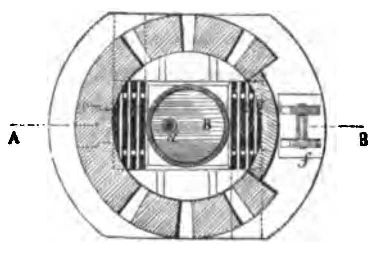


Fig. 168 u. 169.

Der Glashafen wird zuerst für sich zum Rothglühen erhitzt, dann in den schon vorher heissen Schmelzofen eingesetzt und seine Oeffnung mit einem doppelten Deckel verstellt. Er wird hierauf in dem Ofen während etwa drei Stunden auf möglichst hohe Temperatur gebracht. Hat er die nöthige Temperatur erlangt, so werden die Deckel von der Oeffnung genommen, zuerst 10 Kilogramm der Mischung eingetragen; nach einer Stunde setzt man 20 Kilogramm, nach 2 Stunden 40 Kilogramm zu und fährt so fort, bis nach 8 bis 10 Stunden eine ganze Charge eingefüllt ist. Nachdem nun weitere 4 Stunden bei vollständig geschlossenem Tiegel geheizt ist, wird der vorher stark glühend gemachte Rührhaken in den Tiegel gebracht und durch Umrühren sowohl eine gleichförmige Mengung des geschmolzenen Glases bewirkt, als auch die Entwicklung der Gasblasen befördert.

Nach 3 Minuten wird die Eisenstange herausgenommen, während der Thoncylinder auf dem Rand des Hafens ruhend bleibt, der Tiegel wird geschlossen und frisch geschürt. 5 Stunden später wird zum zweiten Mal gerührt und diese Operation von jetzt ab jede Stunde vorgenommen. Man giebt jetzt eine 25 Centimeter dicke Schicht Steinkohlen auf, dadurch tritt zunächst etwas Abkühlung ein und während dieser Zeit, 2 Stunden, wird kalt geschürt, um die Gasblasen entweichen zu lassen. Nach Verlauf dieser Zeit steigt die Temperatur wieder, man erhitzt dann so stark als möglich. Nach 5 Stunden hat die Glasmasse das Maximum ihrer Dünnflüssigkeit, es wird dann der Luftzutritt zur Feuerung vermindert, aber fortwährend gerührt, bis die Masse

dickflüssig geworden und das Rühren bedeutend erschwert ist. Dann werden die Eisenstange und der Thoncylinder herausgenommen und der dicht verschlossene Ofen bleibt nun etwa 8 Tage zum langsamen Abkühlen ruhig stehen. Nach dieser Zeit wird der Tiegel aus dem Ofen genommen. Der ganze Fluss bildet bis auf einige Bruchstücke meist eine zusammenhängende Masse, von welcher zwei gegenüberstehende Flächen polirt werden, um im Inneren die gleichmässigen und fehlerfreien Stellen zu erkennen und darnach reine Stücke herauszuschneiden.

Diese unregelmässigen möglichst grossen Stücke werden in einem Ofen oder unter einer Muffel bis zum Erweichen angewärmt und dann unter einer Hebelpresse in passende Formen von Bronce gepresst, die fertigen Linsen in einen Kühlofen gebracht.

Crownglas. Die Linsen der Telescope und anderer optischer Instrumente bestehen aus einer Combination von zwei Glassorten. Die eine, das Flintglas, bricht die Strahlen in hohem Masse. Da jedoch die verschiedenen Farben verschieden stark gebrochen werden, so ist das entstehende Bild verschiedenfarbig gesäumt. Zur Aufhebung dieser Zerstreuung combinirt man mit dem Flintglas ein sogenanntes Crownglas, man erhält alsdann ein Bild mit scharfer ungefärbter Begrenzung.

Die Fabrication des Crownglases ist im Wesentlichen dieselbe wie die des Flintglases, sie ist nur wegen der nothwendigen, noch grösseren Hitze noch etwas schwieriger. Die Mischung, welche Bontemps anwandte besteht aus:

Sand	120	Kilogramm.
Potasche . .	35	„
Soda	20	„
Kreide . . .	15	„
Arsenige Säure .	1	„

Der Tiegel wird wie bei der Flintglasbereitung eingesetzt und nachdem er weissglühend, setzt man die Mischung in der Weise zu, dass die Charge nach 8 Stunden beendigt ist. Nach 4 bis 5 Stunden wird der Rührer eingebracht, wieder herausgenommen und das Rühren von 2 zu 2 Stunden wiederholt, man lässt 2 Stunden kalt gehen, erhitzt dann während weiterer 7 Stunden so stark als möglich, rührt wieder um und lässt bei vollständig geschlossenen Oeffnungen den Ofen langsam erkalten. Im Uebrigen ist dann die Behandlung des Glases ganz dieselbe wie beim Flintglas.

11. Gefärbte Gläser.

Das Glas wird zu den verschiedensten Zwecken gefärbt: zur Herstellung künstlicher Edelsteine, gefärbten Planglases, Hohlglases etc.

Besonders wenn es sich um Fabrication von künstlichen Edelsteinen handelt, muss man sich einer äusserst reinen Glasmasse bedienen. Es wird zu diesem Zweck ein eigenes Glas dargestellt, welches Strass genannt wird. Als Kieselsäure-Zusatz nimmt man am Besten gepulverten Bergkrystall, ferner chemisch reines kohlensaures Kali oder Aetzkali und Mennige, die vollständig frei ist von Kupfer, Eisen oder Mangan. Auch der Borax, der dem Glassatze zur Herstellung des Strass gewöhnlich zugesetzt wird, muss vorher durch mehrmalige Umkrystallisation vollkommen gereinigt werden.

Zusammensetzung des Glassatzes zur Herstellung von Strass:

Bergkrystall .	300
Mennige . . .	470—462
Aetzkali . . .	163—168
Borax . . .	22—18
Arsenige Säure	1—0,5

Die Materialien werden feingepulvert, innig gemengt und in Porzellantiegeln, neuerdings auch in hessischen Tiegeln zusammengeschmolzen

Amethyst erhält man durch Beimengung geringer Mengen Manganoxyd, Kobaltoxyd und Goldpurpur.
Smaragd: Zusatz von wenig Kupferoxyd und Chromoxyd.
Rubin: Zusatz von Manganoxyd.
Topas: Zusatz von Spiessglanzglas und ganz wenig Goldpurpur.
Saphir: Zusatz von Smalte.

Diese Zusätze werden ebenso wie der Strass sehr fein pulverisirt, innigst gemengt und das Gemisch zusammengeschmolzen.

Die Herstellung der verschiedenen gefärbten Plan- und Hohlgläser wird nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Das Glas wird entweder in seiner ganzen Masse gefärbt, oder blos auf der inneren oder äusseren Seite mit einer dünnen Schicht gefärbten Glases überzogen, eine Operation, welche man Ueberfangen des Glases nennt.

Soll das Glas in seiner ganzen Masse gefärbt werden, so wird der Farben-Zusatz mit dem Glas auf die gewöhnliche Weise zusammengeschmolzen. Zur Herstellung des Ueberfangglases können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Nach der einen Methode nimmt der Arbeiter eine kleine Menge Glasschmelze aus dem Glashafen an die Pfeife, bläst schwach auf, taucht dann in den Glashafen mit der farblosen Glasmasse, bringt so viel als nöthig davon an die Pfeife und bläst auf etc. Dabei wird ein innen gefärbtes Hohlglas erhalten, das sich besonders auch zum Schleifen eignet, indem dabei nur von dem

farblosen abgeschliffen wird, der gefärbte Ueberzug also überall gleich dick und gleich stark gefärbt bleibt. Sollen die Gläser nicht geschliffen werden, so kann man auch umgekehrt verfahren; d. h. zuerst weisses und dann erst gefärbtes Glas an die Pfeife nehmen etc.

In England wird zuerst eine Hülle von gefärbtem Glase aufgeblasen, diese oben geöffnet, durch die Oeffnung mit der Pfeifenspitze, an der sich farblose Glasmasse befindet, hineingefahren und das weisse Glas vorsichtig so aufgeblasen, dass es sich gleichmässig an die Hülle des gefärbten Glases anlegt.

In Böhmen werden Stückchen schon vorher bereiteten gefärbten Glases an einem Eisenstab in der Arbeitsöffnung nahe zum Schmelzen erhitzt, dann auf die an der Pfeife befindliche farblose Glasmasse gebracht, mittelst des Eisenstabes darauf gleichmässig ausgebreitet und schliesslich das Ganze aufgeblasen.

Rothes Glas kann dargestellt werden durch Zusatz von Kupferoxydul zur Glasschmelze. Man wendet dabei meistens Kupferhammerschlag an, dem man aber zur Reduction des darin enthaltenen Kupferoxyds eine kleine Quantität Russ oder Eisenfeile zusetzt; denn da das Kupferoxyd grün färbt, würde durch dasselbe die Rothfärbung bedeutend beeinträchtigt. Kupferoxydulglas wird meist zu Ueberfangglas verarbeitet, weil es in der ganzen Masse zu dunkel und undurchsichtig würde.

Das schönste Roth erhält man jedoch mittelst Goldlösung, wozu man Goldpurpur oder die Lösung des Goldes in Königswasser, also das Goldchlorid anwenden kann.

Die folgenden Mischungen sind nach Muspratt-Stohmann:

Zusammensetzung der Glasschmelze:

Sand	20 Pfd.
Mennige	16 „
Ungarische Potasche	2 „
Salpeter	2,5 „

Von dieser Schmelze werden 20 Pfund vermischt und geschmolzen mit:

Borax	1 Pfd.	18 Lth.
Zinnoxyd	— „	$3^3/_4$ „
Antimonoxyd . .	— „	$3^3/_4$ „
Goldauflösung . .	— „	$^{26}/_{80}$ Ducaten.

Gelbes Glas erhält man durch einen Zusatz von Kohle zum Glassatz, schöner mittelst Antimonoxyd (Spiessglanzglas). Das schönste Gelb wird jedoch mit Silberlösung erzielt. Das Verfahren dabei ist

folgendes: man überzieht den zu färbenden Gegenstand mit einer Mischung von Thon und Chlorsilber und erhitzt denselben in einer Muffel, dabei tritt das Silber in das Glas und ertheilt ihm eine sehr schöne gelbe Farbe. Ein schön grünlichgelb gefärbtes Glas wird durch einen Zusatz von Uranoxyd zu der Glasschmelze erhalten.

Blaues Glas erhält man durch Zusatz von Kobaltoxyd resp. von Smalte.

Grünes Glas liefern Zusätze von Chromoxyd oder Kupferoxyd; ein wenig schönes Grün wird mittelst Eisenoxydulsalzen erhalten. Das Bouteillengrün gehört zu dem letzteren.

Violettes Glas erhält man durch Zusatz von Manganoxyd; mit einem Stich in's Blaue mittelst Manganoxyd und wenig Smalte.

Schwarzes Glas ist nur in undurchsichtigem Zustand bekannt; man erhält es durch Zusatz von Eisenoxydul, Kupferoxydul und Smalte.

Das Milchglas wird erhalten durch einen Zusatz von Knochenasche zu der farblosen Glasschmelze. Dabei löst sich der phosphorsaure Kalk nicht in der Schmelze auf, bleibt vielmehr darin suspendirt und macht das Glas undurchsichtig.

Das Alabasterglas wird ebenfalls durch einen, aber nur geringen, Zusatz von Knochenasche hergestellt. Es unterscheidet sich vom Milchglas noch dadurch, dass es einen Ueberschuss an Kieselsäure enthält.

In amerikanischen, böhmischen und schlesischen Glasfabriken wird seit einigen Jahren das Kryolithglas, ein milchweisses Glas, fabricirt. Benrath empfiehlt zu seiner Bereitung einen Glassatz von 1 Thl. Kryolith und 2 Thln. Sand.

Glasmalerei. Die ältere Kunst der Glasmalerei bestand darin, Stücke verschieden gefärbten Glases mosaikartig mittelst Blei zusammenzusetzen, wobei die Schattirung mit Farbe auf die Rückseite aufgetragen ward.

Erst später malte man wirklich auf ungefärbte Glastafeln wie bei der gewöhnlichen Malerei. Die Farben sind Metalloxyde: Kobaltoxyd, Chromoxyd etc., welche mit einem leichtflüssigen Glas zusammengerieben, mit Terpentinöl auf die Glasfläche aufgemalt und darauf erst durch Erhitzen angeschmolzen oder eingebrannt werden. Es ist natürlich, dass die Unterlage sich hiebei nicht erweichen darf, dass vielmehr der Fluss anschmelzen muss, ehe dies geschieht, also leichtflüssiger sein muss.

Als Flussmittel kann man sich eines Glases von folgender Zusammensetzung bedienen:

Quarzpulver .	20
Bleioxyd . .	25
Wismuthoxyd	10

Sollten die Farbenzusätze durch Bleioxyd oder Wismuthoxyd angegriffen werden, so kann man sich folgender Mischung bedienen:

Quarzpulver . . .	20
Borax	15
Salpeter	2,5
Kohlensaurer Kalk .	2,5

12. Emaille.

Das Emailliren hat den Zweck, Metallgegenstände mittelst eines verschiedenartig gefärbten Ueberzuges zu verzieren oder auch dieselben mittelst eines glasartigen Ueberzuges vor dem oxydirenden Einfluss der Luft und anderer zerstörender Einwirkungen zu schützen.

Man unterscheidet verschiedene Arten des Emaillirens. Soll blos ein weisser Ueberzug erzielt werden, so reicht ein einmaliges Auftragen und Aufschmelzen der Emaille hin; handelt es sich aber um Herstellung verschieden gefärbter Emaillen, so giebt man zuerst einen Grund von weisser Emaille und schmilzt darauf eine, natürlich leichter schmelzbare, gefärbte Emaille auf.

Zur Herstellnng der gewöhnlichen weissen Emaille wird gewöhnliches Krystallglas, mit Zinnoxyd und Bleioxyd innigst vermischt, sehr sorgfältig zusammengeschmolzen. Das Gemisch von Zinnoxyd und Bleioxyd wird in der Weise hergestellt, dass man eine Legirung von Blei und Zinn durch Erhitzen an der Luft vollständig zu Oxyden oxydirt. Die Zusammensetzung der zu calcinirenden Legirung ist verschieden, sie schwankt zwischen 15 und 40 Thl. Zinn auf 85 resp. 60 Thl. Blei. Je weisser und undurchsichtiger eine Emaille sein soll, desto mehr Zinnoxyd muss genommen werden. Da jedoch durch sehr viel Zinnoxyd die Schmelzbarkeit der Emaille beeinträchtigt wird, hilft man in diesem Fall durch Zusatz geringer Mengen Sand nach.

Als Grundmasse für die farbigen Emaillen sind die verschiedensten Mischungen vorgeschlagen. Ein Haupterforderniss ist, dass sie vollkommen farblos und leichter schmelzbar als die weisse Emaille sei, auf welche sie aufgetragen werden soll.

Mischungen für die Grundmasse der gefärbten Emaille:

Sand	—	3
Krystallglas . .	3	—
Gebrannt. Borax .	1	3
Kreide	—	1
Natronsalpeter . .	1/4	—
Antimonoxyd . .	1	—

Die Farbenzusätze zur Färbung der Emaille sind im Allgemeinen dieselben, wie sie oben für die Färbung des Glases beschrieben wurden.

Das Emailliren von goldenen Gegenständen wird in der Weise ausgeführt, dass man an der Stelle, auf welche die Emaille gebracht werden soll, eine Vertiefung mit möglichst rauher Oberfläche ausgravirt, die Emaille aufträgt und in einem Muffelofen so stark erhitzt, dass die Emaille schmilzt. Sie bleibt dann an der rauhen ausgravirten Stelle fest haften.

Zum Auftragen der Emaille auf Zifferblätter von Uhren wird das mit Wasser angerührte Emaillepulver auf beide Seiten eines ganz dünnen Kupferblattes aufgetragen und dann im Muffelofen zum Schmelzen erhitzt. Die Ziffern werden nachträglich mittelst schwarzer Emaille eingebrannt.

Das Emailliren eiserner Kessel, Röhren und anderer Geräthschaften kann nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden.

Die Methode von Paris besteht darin, dass man die zu emaillirenden Flächen, damit sie vollkommen blank und metallisch werden, mit verdünnter Schwefelsäure beizt, diese wieder vollkommen abwascht und dann die Gegenstände vollkommen trocknet. Man bestreicht dieselben hierauf mit einer Lösung von arabischem Gummi, bestreut sie mit dem feinen Emaillepulver und trocknet sie in einem auf 100—120° erhitzten Muffelofen. Alsdann werden sie in einen anderen Muffelofen gebracht und darin so stark erhitzt, dass die Emaille schmilzt, was man durch ein kleines Loch in der Muffel beobachtet. Schliesslich werden sie in einem Kühlofen langsam gekühlt. Sollte der Emailleüberzug unvollkommen sein, so wird der Gegenstand noch einmal bestrichen und gebrannt.

Die Mischung, welche von Paris empfohlen wird, besteht aus:

Flintglas	130
Kohlensaurem Natron .	20,5
Borsäure	12

Sie wird in einem Tiegel sorgfältig zusammengeschmolzen, ausgegossen und nach dem Erkalten durch Stampfen und Mahlen in ein feines Pulver verwandelt.

Nach einer zweiten Methode wird die zu emaillirende eiserne Fläche zuerst mit einer Grundmasse und erst diese mit der eigentlichen Emaille-Deckmasse überzogen. Die Grundmasse, welche einen gewissen Grad von Nachgiebigkeit besitzen muss, hat den Zweck, das Abspringen der eigentlichen Emaille von dem Eisen, das in Folge ungleicher Ausdehnung beim Erwärmen erfolgt, zu verhindern.

Zur Herstellung der Grundmasse mischt man nach HEBREN:

	I		II
Quarzmehl . .	30	oder	30
Borax . . .	16,5	„	25
Bleiweiss . .	3	„	–
Feldspathpulver	—	„	30

alle in feinstgemahlenem Zustande und schmelzt sie in einem grossen hessischen Tiegel, der in einem gut ziehenden Windofen steht, zusammen. In dem Boden des Tiegels befindet sich ein Loch, welches bis zum vollkommenen Schmelzen der Mischung mit einem Quarzmehlpfropfen verschlossen ist. Nach vollendeter Schmelzung wird das Loch von unten mittelst eines Eisens eingestossen, so dass die Schmelze aus und in ein unterstehendes Gefäss mit kaltem Wasser fliesst. Dadurch zerfällt die Masse in kleine Stückchen und kann dann leicht gemahlen werden. Hierauf wird zu der Masse, die aus der Mischung I erhalten ist, das Gemisch Ia, zu der Masse aus II das Gemisch IIa gesetzt:

	Ia	IIa
Quarzmehl . .	9	—
Pfeifenthon . .	$8^2/_3$	$10^3/_4$
Feldspath . .	—	6
Magnesia alba .	0,5	$1^3/_4$

In Folgendem sind zwei Mischungen für die auf die Grundmasse aufzutragende Deckmasse gegeben, von welchen sich die erstere von der zweiten wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie kein Blei enthält:

Quarzmehl	$37^1/_2$	$37^1/_2$
Borax	$27^1/_2$	24
Zinnoxyd	30	25
Bleiweiss	—	15
Kohlensaures Natron	15	$11^1/_4$
Salpeter	10	10
Magnesia alba . .	5	5

Die Mischung wird auf dieselbe Weise geschmolzen und zerkleinert wie die Grundmasse und dann unter Zusatz folgender Mischung zu einem feinen Pulver gemahlen:

Quarzmehl	$6^1/_8$
Zinnoxyd	$3^2/_3$
Kohlensaures Natron .	$^2/_3$
Magnesia alba . . .	$^3/_4$

Zum Auftragen der Emaille werden die betreffenden Gegenstände zuerst mit ganz verdünnter Schwefelsäure gebeizt, mit Sand blank gescheuert, abgewaschen und getrocknet. Es wird dann die mittelst Wasser zu einem dünnen Brei angemachte Grundmasse aufgetragen, in einem Ofen getrocknet und in der Muffel auf die gewöhnliche Weise eingebrannt. Auf diese Grundmasse wird die Deckmasse aufgetragen und auf dieselbe Weise getrocknet und eingebrannt.

18. Aetzen des Glases.

Die matten Glasflächen werden, wenn sie eben und durch Kanten begrenzt sind, durch Schleifen mit Sand und Wasser, oder, wenn sie hohl sind, wie z. B. Lampenglocken, in der Weise hergestellt, dass man den betreffenden Gegenstand mit Sand füllt und in einer Trommel in rasch drehende Bewegung versetzt, wodurch er auf der inneren Seite ebenfalls matt geschliffen wird. Sollen dagegen Zeichnungen etc. auf Glasflächen hergestellt werden, so muss man sich der Aetz-Methode bedienen, welche darauf beruht, dass die Flusssäure das Glas zersetzt, in Folge dessen es an den mit Flusssäure in Berührung gekommenen Stellen matt wird.

Die Flusssäure wird zu diesem Zwecke durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Flussspath (Fluorcalium) dargestellt und bringt man gewöhnlich die zu ätzenden Glasflächen entweder in die sich beim Erwärmen der Mischung bildenden Dämpfe der Flusssäure, oder man ätzt dadurch, dass man die Mischung selbst auf die zu ätzende Stelle bringt.

Handelt es sich um Herstellung scharf gezeichneter Aetzung, so wird am Besten mit Flusssäuredämpfen gearbeitet. Man entwickelt dabei die Flusssäure aus dem breiartigen Gemisch gepulverten Flussspaths mit concentrirter Schwefelsäure in einem Bleiapparat und leitet die entstehenden Dämpfe in ein zweites Bleigefäss (Röhre oder Kapsel etc.), in welchem sich der zu ätzende Gegenstand befindet. Dieser ist mit einer Mischung von Wachs und Terpentinöl überzogen und die herzustellende Zeichnung mittelst eines Griffels in der Weise eingeschnitten, dass an den zu ätzenden Stellen das Wachs beseitigt ist und die blanke Glasfläche zum Vorschein kommt. Da nun die Flusssäure nur auf das Glas, nicht aber auf das Wachs einwirkt, so werden nur die von Wachs befreiten Stellen geätzt. Nachdem man schliesslich nach dem Herausnehmen des Gegenstandes den Wachsüberzug beseitigt, kommt die Zeichnung zum Vorschein.

Anstatt die Zeichnung mittelst des Griffels in den Wachsgrund einzuschneiden, trägt man neuerdings die Zeichnung durch Druck mit-

telst Papier auf. Dabei wird eine Mischung von Asphalt, Stearinsäure und Terpentinöl von einem lithographischen Stein auf das Papier gedruckt und von diesem auf das Glas übertragen, so dass auch hier diejenigen Stellen frei bleiben die geätzt werden sollen.

Handelt es sich um Aetzung grösserer Flächen, so wendet man ein Gemisch von Flussspath und Schwefelsäure an, das man auf die zu ätzende Stelle auflegt. Auch hiebei können beliebige Zeichnungen dadurch hervorgebracht werden, dass man den Wachsgrund theilweise ausschneidet.

14. Anwendung des Glases.

Es giebt kaum ein Kunstproduct, welches allgemeinere Verwendung gefunden hätte, als das Glas. Wenn wir schon im gewöhnlichen Leben überall dem Glase begegnen, so ist dies fast noch viel mehr der Fall in allen experimentellen Wissenschaften. Die Chemie, die Physik, die Astronomie können des Glases bei den wichtigsten Apparaten nicht entbehren. Von kaum geringerer Bedeutung ist das Glas für die Technik, in der wir auf Schritt und Tritt dem Glase begegnen.

Verhältnissmässig neu ist die Verwendung des Glases zu Gespinnstfasern. Das Verfahren der Bereitung des nur 0,006—0,012 Millimeter dicken (feiner als ein Coconfaden!) ist folgendes. Das Glas wird in Streifchen von 4 Quadrat-Millimeter Querschnitt zerschnitten und an der Spitze mittelst einer Gebläseflamme geschmolzen. Von der geschmolzenen Masse werden mittelst eines zweiten Glasstäbchens feine Fäden ausgezogen und sofort auf eine Riemenscheibe von 1 Meter Durchmesser und 0,1 Meter Radkranzbreite aufgehaspelt. Nachdem das Rad vollgehaspelt ist, wird der Strang der Fadenwindungen an einer Stelle durchschnitten und werden die Fäden abgenommen. Dieselben können auf die verschiedensten Artikel: Flechten, Netze, Schleier, Coiffuren, Damenhüte, Federn etc. verarbeitet werden. Der Glanz der daraus erzeugten Stoffe übertrifft an Glanz die Seide.

Wasserglas.

1. Eigenschaften und Darstellnng. 2. Anwendung.

1. Eigenschaften und Darstellung.

Man unterscheidet zwei Arten von Wasserglas: Kaliwasserglas und Natronwasserglas. Ersteres ist kieselsaures Kali, letzteres kieselsaures Natron. Die wesentlichste Eigenschaft, durch welche sich das Wasserglas von allen übrigen Glassorten unterscheidet, ist seine Löslichkeit in Wasser, worauf auch seine vielfache Anwendung beruht. Es ist in reinem Zustand vollkommen farblos und durchsichtig, gewöhnlich jedoch in Folge von Verunreinigungen gelb bis braun gefärbt. Der Kieselsäuregehalt des Natron-Wasserglases beträgt 72—75 p.C., der des Kali-Wasserglases 64—69 p.G.; der Rest ist im Wesentlichen Natron resp. Kali.

Fuchs, der Entdecker des Wasserglases, gab für seine Darstellung die folgenden Vorschriften:

Für Kali-Wasserglas

Quarz . . .	45
Potasche . .	30
Holzkohle . .	3

Für Natron-Wasserglas

Quarz	45	100
Calcinirte Soda	23	—
Wasserfreies Glaubersalz .	—	60
Holzkohle	3	20

Die Materialien werden fein gepulvert in einem Tiegel zusammengeschmolzen und dann mit einer Kelle aus dem Tiegel geschöpft, während letzterer mit neuer Mischung beschickt wird. Die ausgeschöpfte Masse lässt man nach dem Erkalten noch einige Zeit an der Luft liegen, wobei die nicht in Silicat übergegangenen Salze auswittern und durch Abwaschen entfernt werden können. Soll es verwendet werden, so trägt man es in kochendes Wasser ein worin es sich auflöst.

Schür gibt für die Darstellung des Wasserglases folgende Vorschriften:

1. Natronwasserglas.

Weisser Sand (mit 99 p.C. SiO^2)	180	Pfd.
Weisse Jarrow-Soda (52 p.C.) . .	100	„
Pulverisirte Holzkohle	3	„

2. Kaliwasserglas.

Weisser Sand	180	Pfd.
Ordinäre Potasche (90 p.C.) . .	125	„
Pulverisirte Holzkohle	3	„

In neuerer Zeit wird es auch auf nassem Wege dargestellt. Nach Liebig werden 150 Theile Infusorienerde in eine Natronlauge vom spec. Gewicht 1,15 unter Kochen eingetragen. Die Natronlauge ist bereitet aus 74$^1/_2$ Thln. calcinirter Soda mit 42$^1/_2$ Thln. gebranntem Kalk. Doch kann selbstverständlich auch jede andere Natronlauge von derselben Stärke angewendet werden. Zur Abscheidung der organischen Substanz, welche durch die Infusorienerde in die Lösung kommt, setzt man schliesslich etwas Kalkwasser zu, wodurch jene niedergeschlagen wird. Man lässt hierauf klar absetzen, decantirt und dampft die Lösung zur Syrupsconsistenz ein. Die Masse wird schliesslich an der Luft vollkommen eingetrocknet.

Kuhlman bringt das Aetzkali oder Aetznatron in einen Kessel, dazu zerkleinerten Feuerstein und erhitzt dann das Ganze unter einem Druck von 7 Atmosphären so lange, bis die Lauge mit Kieselsäure gesättigt ist.

2. Anwendung.

Nach Heeren wird das Wasserglas zu folgenden Zwecken verwendet:

Zum Anstrich von Kalkmörtel und Steinen, sowohl im Inneren als am Aeusseren der Gebäude. Es werden zweckmässig drei Anstriche gegeben, wozu auf eine Fläche von 600 Quadratfuss Kalkverputz zu rechnen sind:

Zum	ersten	Anstrich	6	Pfd.	Wasserglas	von	33°*	und	12	Pfd. Wasser.
„	zweiten	„	6	„	„	„	„	„	12	„ „
„	dritten	„	4	„	„	„	„	„	8	„ „

* Die Grade entsprechen dem Procentgehalt an festem Wasserglas.

Als Farbe setzt man Kreide, Ocker, Grünerde oder eine andere Erdfarbe zu. Hellblau wird mittelst Kreide oder Schwerspath und Ultramarin hervorgebracht. Indem sich das Wasserglas in die poröse Oberfläche des Putzes einsaugt und darin trocknet, zum Theil auch mit dem Kalk in chemische Verbindung zu treten scheint, entsteht eine selbst etwas glänzende Inkrustirung, welche ihrer Glätte wegen nicht nur der Beschmutzung gut widersteht, sondern auch das Abwaschen mit Wasser, selbst mit Seife sehr gut verträgt. Bei der Auswahl der beizumischenden Farben ist Vorsicht anzuwenden, indem sich viele, so namentlich Zinkweiss, Bleiweiss, Chromgelb, Berliner-, Pariser- und Mineralblau, Chromgrün, Schweinfurtergrün und andere damit nicht vertragen.

2. Zum Anstrich auf Steinen, namentlich Kalksteinen und solchen, welche leicht verwittern. Kreide, sowie poröser Kalkstein erlangen durch Wasserglas eine bedeutende Härte und Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse der Witterung, zugleich eine gewisse Glätte, aber auch eine nicht immer erwünschte gelbe Farbe.

3. Zum Anstreichen auf Holz. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Anstrich nur sehr dünn sein darf, weil er an der Oberfläche des Holzes nicht sehr gut haftet und daher leicht dem Abblättern unterliegt. Es soll daher nur eine Tränkung der Oberfläche, keineswegs ein firnissartiger Ueberzug hervorgebracht werden, welcher letztere ohnehin, da hier eine chemische Verbindung nicht möglich ist, der geringen Härte wegen mechanischen Beschädigungen zu sehr unterliegen würde. Es ist ferner dabei zu berücksichtigen, dass die natürliche Farbe des Holzes durch die alkalische Wirkung des Wasserglases bedeutend dunkler, und dass die Holzarbeit dadurch keineswegs verschönert wird. Das so behandelte Holz ist jedoch durch anschlagende Flammen kaum zu entzünden, wenn gleich es inmitten eines starken Feuers brennt und im Innern verkohlt wird.

4. Zum Anstrich auf Metallen, besonders Eisen, auf welchem es gut haftet. Es schützt dasselbe vor dem Rosten, sowie auch vor der Oxydation bei erhöhter Temperatur, weshalb es zum Anstrich von eisernen Oefen und Ofenröhren empfohlen ist.

5. Zum Anstrich auf Glas in Verbindung mit Farben, um eine Art Glasmalerei zu bewirken.

6. Zu Kitten von Glas, Porzellan und Steinen. Man erhitzt die zu verkittenden Stücke bis ungefähr zum Siedepunkt des Wassers, bestreicht die zu verkittenden Flächen mit einer concentrirten heissen Wasserglaslösung, drückt sie zusammen und umbindet sie mit Bind-

faden. Erst nach dem völligen Trocknen des Wasserglases, also bei kleineren Sachen nach einigen Tagen, bei stärkeren, etwa 1 Zoll dicken Gegenständen nach 14 Tagen, besitzt die Verkittung solche Festigkeit, dass die Gegenstände in Gebrauch genommen werden können.

In der Kattundruckerei wird das Wasserglas zum Fixiren des Ultramarins verwendet.

Aluminium.

1. Geschichtliches.

Wahrscheinlich hat Oerstedt im Jahr 1824 das Aluminium zum ersten Mal unter den Händen gehabt, als er feuchtes Chloraluminium mit Kaliumamalgam zersetzte. Mit Sicherheit dargestellt und in seinen Eigenschaften beschrieben wurde es dagegen erst 1827 von Wöhler, indem er Chloraluminium mit Kalium erhitzte. Des Chloraluminium-Chornatriums bediente sich zuerst Bunsen zur Darstellung des Aluminiums, indem er jene Doppeltverbindung mit Hülfe des electrischen Stroms zersetzte. Der Kryolith (Fluoraluminium-Fluornatrium) wurde zuerst von H. Rose zur Darstellung des Aluminiums verwendet. H. Sainte-Claire-Deville ist jedoch unstreitig derjenige Chemiker, der sich um die Ausbildung der Aluminiumbereitung die grössten Verdienste erworben hat; denn wenn er auch im Princip neue Methoden nicht angegeben hat, so hat er doch die vorhandenen in einer Art und Weise modificirt, die sie allein zur Anwendung im Grossen brauchbar machten. Die Anwendung des Natriums statt des Kaliums rührt ebenfalls von ihm her. Die Mittel zu seinen grossartigen Versuchen waren ihm von der französischen Academie zur Verfügung gestellt.

Jetzt existiren drei Etablissements, in welchen Aluminium dargestellt wird: zwei in Frankreich (zu Salyndres bei Paris und zu Amfreville bei Rouen) und eines in England (Newcastle-on-Tyne). Es ist jedoch vorauszusehen, dass sich dieser Industriezweig noch sehr erweitern wird.

2. Vorkommen und Eigenschaften.

Das Aluminium findet sich in der Natur nicht in gediegenem Zustande, wohl aber in sehr grosser Menge und sehr verbreitet in Verbindung mit Sauerstoff als Thonerde. Letztere kommt selten für sich (Korund, Saphir, Rubin), vielmehr fast immer an Säuren, vorwiegend

an Kieselsäure gebunden in den verschiedenen Silicaten (Feldspath, Glimmer, Hornblende etc. etc.) vor. An Schwefelsäure gebunden findet sie sich im Alaunstein, an Phosphorsäure im Wawellit u. a.; Fluoraluminium ist ein Bestandtheil des Kryolith und Topas.

Das Aluminium bildet im compacten Zustand ein grauweisses Metall von starkem Metallglanz und starkem hellem Klang. Es hat das spec. Gewicht 2,5, lässt sich zu feinem Blech ausschlagen und zu Draht ausziehen. In Bezug auf seine Festigkeit steht es zwischen Zink und Zinn. Es ist nicht sehr biegsam; sein Schmelzpunkt liegt bei 700°. Von grosser Bedeutung für den Werth des Aluminiums ist seine Widerstandsfähigkeit gegen oxydirende Einflüsse; bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich an der Luft gar nicht und kann sogar geglüht werden, ohne sich stark zu oxydiren. Auf Wasser wirkt es auch in der Glühhitze nicht zersetzend ein, auch Schwefelwasserstoff ist wegen der geringen Verwandtschaft des Schwefels zum Aluminium ohne jede Einwirkung auf dasselbe. Wenn man es mit Schwefelsilber zusammenschmilzt, so bildet sich eine Legirung von Silber und Aluminium, während der Schwefel entweicht. Verdünnte Schwefelsäure ist nur von geringer Einwirkung; sehr energisch wirkt dagegen verdünnte Salzsäure auf dasselbe ein. Es bildet sich dabei Chloraluminium, und Sauerstoff entweicht gasförmig. Salpetersäure wirkt weder in verdünntem noch auch in concentrirtem Zustand auf das Aluminium ein, auch siedende Salpetersäure wirkt nur ganz allmälig ein. Aetzkali und Aetznatron lösen dasselbe unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von löslichen Aluminaten auf. Ammoniak wirkt weniger oder gar nicht ein.

Das käufliche Aluminium ist immer durch Silicium und durch Eisen verunreinigt. Ramelsberg fand zwischen 2 und 10 p.C. Silicium; der Eisengehalt steigt bis zu 6 und mehr p.C.

Von hohem Interesse sind die Aluminiumlegirungen. Es bildet mit Zinn eine sehr harte, mit Kupfer die goldgelbe Legirung, die unter der Benennung Aluminiumbronce bekannt ist.

3. Gewinnung.

Früher wurde das Aluminium im Kleinen fast nur nach der Methode von Wöhler, durch Zersetzung von Chloraluminium mit Kalium dargestellt. Neuerdings wird es jedoch im Grossen nach wesentlich zwei Methoden gewonnen. Bei der einen geht man aus von dem Chloraluminium-Chlornatrium, bei der anderen von dem Kryolith (Fluoraluminium-Fluornatrium).

Darstellung aus Chloraluminium-Chlornatrium. Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, dass man Chloraluminium-

Chlornatrium, gemischt mit Natrium, Kochsalz und Flussspath, einer so hohen Temperatur aussetzt, dass das Natrium dem Chloraluminium das Chlor entzieht. Kochsalz wird nur als Flussmittel zugesetzt, der Zusatz des Flussspaths hat den Zweck, die geringe Menge Thonerde, welche sich in Folge der anwesenden Feuchtigkeit aus dem Chloraluminium bildet, aufzulösen. Da die Thonerde nicht von Natrium reducirt wird, vielmehr die gebildeten Aluminiummetallkörner so umhüllt, dass sie nicht zusammenschmelzen können, ist dieser Zusatz von Flussspath sehr wesentlich.

H. Sainte-Claire-Deville, Morin und Debray empfehlen die folgende Mischung:

Chloraluminium-Chlornatrium	400	Grms.
Natrium	75—80	„
Kochsalz	200	„
Flussspath	200	„

Das Chloraluminium-Chlornatrium wird zuerst mit dem vollkommen trockenen Kochsalz und dem feingepulverten Flussspath innig gemengt und das erhaltene Gemisch abwechselnd mit Natrium schichtenweise in einen Tiegel getragen. Man bedeckt dann mit einer Schicht Kochsalz, setzt den Tiegel in einen Flammofen und erhitzt ihn allmälig bis zur Weissgluth, während man die geschmolzene Masse fortwährend umrührt. Beim Ausgiessen des Inhalts auf einen kalten Stein erhält man die Hauptmenge des Aluminiums in Form eines compacten Stücks, geringe Mengen sind in Form kleiner Körnchen in der Schlacke vertheilt und werden zum Theil auch noch aufgesammelt.

Nach dem Patent Morin wird die Mischung nicht in Tiegeln, sondern in Flammöfen geschmolzen. Die Sohle dieser Flammöfen ist derart construirt, dass das reducirte Aluminium sich in einer Vertiefung derselben ansammelt und dort zu einer compacten Masse zusammenschmilzt.

Zusammensetzung der Mischung:

Chloraluminium-Chlornatrium	100
Natrium	20
Flussspath	50

Statt Flussspath kann mit Vortheil immer auch Kryolith genommen werden. Derselbe wirkt einerseits lösend auf die Thonerde wie der Flussspath und erhöht andererseits die Ausbeute an Aluminium, indem er selbst mit in Reaction tritt. Für diesen Fall kann man sich folgender Mischung bedienen:

Chloraluminium-Chlornatrium .	110
Natrium	35
Kryolith	40

Darstellung aus Kryolith. Wenn man den Kryolith bei Gegenwart eines Flussmittels mit Natrium zusammenschmilzt, so gibt das Fluoraluminium, das in demselben enthalten ist, sein Fluor an das Natrium ab und das Aluminium wird metallisch abgeschieden. In der Aluminiumfabrik bei Rouen wird nur nach diesem Verfahren gearbeitet. Die Mischung besteht aus:

	H. Rose.	Wöhler.
Kryolith . .	50	16
Natrium . .	20	12½—15½
Chlorkalium .	50	9
Chlornatrium .	—	7

Kryolith, Chlorkalium (und Chlornatrium) werden zuerst innigst gemischt und dann abwechselnd mit Natriumscheiben schichtenweise in einen Tiegel gebracht und darin in einem Flammofen längere Zeit heftig geglüht. Die Schmelze wird in eiserne Formen ausgegossen, das unten sitzende Aluminium von der Schlacke abgeschlagen, gereinigt, noch einmal umgeschmolzen und in Barren gegossen.

Dumas erhielt bei der Analyse käuflichen Aluminiums die folgenden Resultate:

Aluminium .	92,5	96,16
Silicium . .	0,7	0,47
Eisen . . .	6,8	3,37

Der Eisengehalt des Aluminiums ist demnach immer sehr beträchtlich und beeinträchtigt sehr häufig die Eigenschaften desselben.

4. Darstellung des Chloraluminium-Chlornatriums.

Das Chloraluminium-Chlornatrium kann entweder direct, oder aus dem Chloraluminium dargestellt werden.

Chloraluminium. Zur Darstellung des Chloraluminiums im Kleinen füllt man eine mit Lehm beschlagene tubulirte Glasretorte oder eine Porzellanretorte mit einem Gemisch von Thonerde und Kohle, das man mit Oel zu einer teigartigen Masse angerieben hat, setzt die Retorte so in einen Flammofen, dass der Hals derselben hervorragt, bringt sie zum Glühen und leitet durch den Tubulus Chlor in das Gemisch. Das Chloraluminium destillirt leicht über und verdichtet sich in dem Retortenhals oder dem vorgelegten Gefäss in Form einer blättrig krystallinischen Masse.

Zur Darstellung des Chloraluminiums im Grossen hat H. Sainte-Claire-Deville folgendes Verfahren vorgeschlagen. Der Apparat besteht aus einem Chlorentwickler, aus welchem das Chlor durch Wasch- und Trockenapparate in den unteren Theil einer senkrecht stehenden thönernen Gasretorte gelangt. In dem Boden dieser Gasretorte befindet sich eine Oeffnung, die mittelst eines dicht schliessenden Schiebers verschlossen werden kann, oben seitlich ist das Entbindungsrohr, durch welches die in der Retorte entwickelten Dämpfe in eine Condensationskammer geleitet werden. Soll der Apparat in Betrieb gesetzt werden, so füllt man die Retorte mit einem Gemisch von Thonerde, Steinkohlentheer und etwas Kohle, bringt die Retorte zum Dunkelrothglühen, leitet Chlor ein und verschliesst die obere Oeffnung des Retortendeckels sobald sich die Dämpfe des Chloraluminiums in grösserer Masse zeigen. Man erhitzt unter fortwährendem Einleiten von Chlor weiter, worauf sich das Chloraluminium in der Kühlkammer in fester Form ansetzt. Sobald sich keine Dämpfe von Chloraluminium mehr bilden, öffnet man den am Boden angebrachten Schieber, lässt die Rückstände herausfallen und beschickt von Neuem.

Das Chloraluminium-Chlornatrium ($Al^2Cl^6,NaCl = AlCl^3,NaCl$) erhält man aus dem Chlornatrium in der Weise, dass man gleiche Moleküle Chloraluminium und Chlornatrium mit einander mischt und dieselben kurze Zeit auf 200° C. erhitzt. Die Verbindung geht dann unter starker Wärmeentwicklung von Statten.

Um das Chloraluminium-Chlornatrium direct zu gewinnen füllt man die oben beschriebene Retorte mit einem Gemisch von Thonerde, Steinkohlentheer, etwas Kohle und Kochsalz, glüht und leitet Chlorgas hindurch. Es bildet sich zuerst Chloraluminium, welches aber, indem es das Chlornatrium vorfindet, sich mit demselben verbindet und sofort als Doppelverbindung überdestillirt. Die letztere ist zwar schwerer flüchtig als das reine Chloraluminium, erfordert also eine höhere Temperatur, da man aber bei dessen directer Darstellung eine Operation erspart, wird die letztere Methode meist vorgezogen.

Die Thonerde, deren man sich zur Darstellung des Chloraluminiums resp. Chloraluminium-Chlornatriums bedient, wird nach verschiedenen Methoden gewonnen. Sainte-Claire-Deville empfiehlt calcinirten Ammoniakalaun. Auch der unreine Kryolith liefert eine brauchbare Thonerde. Letzterer wird in feingepulvertem Zustand mit Kalkmilch gekocht, wodurch er in lösliches Thonerde-Natron und in unlösliches Fluorcalcium zerlegt wird. Man decantirt die klare Lösung und leitet Kohlensäure hindurch, wodurch einerseits kohlensaures Natron gebildet wird, das in Lösung bleibt, andrerseits Thonerdehydrat sich abscheidet.

Letzteres wird von der Lösung getrennt und getrocknet, die Lösung selbst wird eingedampft und das rückständige kohlensaure Natron zur Natrium-Fabrication verwendet.

Man kann auch andere poröse Thonerden benützen, nur muss darauf gesehen werden, dass sie möglichst eisenfrei sind, indem sonst ein eisenhaltiges Chloraluminium, schliesslich ein eisenhaltiges Alumininum erhalten wird.

5. Darstellung des Natriums.

Die Gewinnung des Natriums war bis vor wenigen Jahren eine der schwierigsten und kostspieligsten Operationen. Erst seit der Verwendung dieses Metalls in grösserem Massstab wurde die Technik seiner Gewinnung in so hohem Masse vervollkommnet, dass der Preis des Kilogramms von 1000 Francs auf circa 9 Francs heruntergegangen ist.

Im Princip ist die Gewinnungsweise des Natriums auch jetzt noch dieselbe wie früher: man glüht ein Gemisch von kohlensaurem Natron und Kohle, dem man, damit es nicht vollkommen schmilzt, gepulverte Kreide zusetzt, bei heftiger Weissgluth. Das Natron wird dabei zu Natrium reducirt, welches überdestillirt und in Vorlagen unter Steinöl aufgefangen wird.

Die Mischung, welche von H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE und MORIN empfohlen wird, hat folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Natron	1000
Steinkohle	450
Kreide	175

Die Materialen werden in feinster Pulverform mit einander innig vermischt und werden, namentlich das kohlensaure Natron, so rein als möglich genommen.

Das Glühen der Mischung wird in schmiedeeisernen, 80 Centimeter langen, 12 Centimeter weiten Röhren ausgeführt. Dieselben sind auf beiden Seiten mit schmiedeisernen Deckeln verschlossen, in deren einem sich ein Loch zum Anschrauben der Entbindungsröhre befindet. Sie werden mit Thon beschlagen in Thonhüllen gelegt, die sich in einem gut ziehenden Flammofen direct über der Feuerung befinden und zwar so, dass ihre Enden an den Seiten des Ofens ein wenig hervorragen. Der Zwischenraum zwischen Thonhülle und Eisenröhre wird mit irgend einem feuerfesten Stoff, z. B. mit gepulverter Chamotte ausgefüllt. Die Röhren werden zum schwachen Rothglühen erhitzt, der eine nicht durchlöcherte Deckel abgenommen und die Mischung in Papierpatronen ein-

geschoben. Jedes Rohr, deren mehrere in dem Ofen nebeneinander liegen, fasst 5 1/2 Kilogramm dieser Mischung. Der Deckel wird vorgelegt, mit Lehm verstrichen und die Röhre bis zur hellen Rothgluth erhitzt. Es entweichen in Folge dessen durch die Oeffnung des einen Deckels zuerst Wasserdämpfe, dann folgen brennbare Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd und zuletzt die Natriumdämpfe, die sich dadurch zu erkennen geben, dass sie an der Luft unter Ausstossen eines dichten Rauches von kohlensaurem Natron und mit gelber Flamme brennen. Sowie sich beträchtlichere Mengen Natriumdämpfe entwickeln, wird in der Oeffnung des vorderen Deckels ein kurzes Entbindungsrohr luftdicht befestigt und dieses mit einem weiten Kühler in Verbindung gesetzt. In letzterem verdichten sich die Natriumdämpfe und tropfen als geschmolzenes Natrium in ein untergestelltes Gefäss, das zur Hälfte mit Steinöl gefüllt ist.

Das rohe Natrium wird unter Steinöl geschmolzen und in eisernen Formen zu Barren gegossen.

Die gebrauchten Kühlvorlagen, an welchen noch beträchtliche Mengen Natrium haften, werden schliesslich in der Weise gereinigt, dass man sie über einem Gefäss mit Steinöl mittelst eines scharfen eisernen Meissels abschabt. Die unter dem Steinöl sich ansammelnden unreinen Natriumreste werden durch Destillation aus einer Quecksilberflasche gereinigt.

Zwei solcher Röhren, die zusammen 11 Kilogramm obiger Mischung enthalten, liefern 1200 Gramme rohes Natrium und diese geben schliesslich 1100 Gramm des reinen Productes.

Nachdem bei weiterem Erhitzen kein Natrium mehr entwickelt wird, nimmt man die Vorlage weg, öffnet die Retorte, beseitigt den Rückstand und beschickt von Neuem.

Da sich das Natrium an der Luft oxydirt, wird es unter Steinöl aufbewahrt. Letzteres muss vollkommen wasserfrei sein, denn da das Natrium auch das Wasser energisch zersetzt, würde es sich in wasserhaltigem Steinöl rasch oxydiren.

6. Anwendung des Aluminiums.

Das Aluminium findet bis jetzt hauptsächlich Anwendung zur Anfertigung von Luxusgegenständen. So z. B. als Fassung zu Juwelen, zu Armbändern, Tabatieren, kleinen Portefeuilles, Uhrengehäusen, Broschen, Tafelaufsätzen, Deckeln auf Gläser, Pettschaften, Federhaltern, Hemdenknöpfen, Stockknöpfen, Heften an Messer und Gabeln, Serviettenringen, Brillengestellen und anderen Fassungen, Candelabern, Leuchtern zu Gasreflectoren, wozu es sich besonders auch desshalb eignet, weil

es von schwefelwasserstoffhaltigen Gasen nicht angegriffen wird. Auch zu chirurgischen Instrumenten wird es angewendet, so z. B. zur Herstellung von Röhren für künstliche Respiration. Ferner zu Metallfedern, welche der Tinte besser widerstehen als die gewöhnlichen Stahlfedern, sich ausserdem auch durch grössere Leichtigkeit auszeichnen. Auch Gewichte, namentlich Milligrammreiter für chemische Wagen werden mit Vortheil aus Alumnium verfertigt.

Der Anwendung des Aluminiums zu Münzen steht entgehen, dass sein Preis zunächst noch zu grossen Schwankungen ausgesetzt ist und dass es seinen Werth verliert, so wie es, z. B. durch Auflösen, aus dem metallischen in den salzigen Zustand übergegangen ist. Während z. B. Silber und Gold ihren Werth behalten, auch wenn man sie in Säuren auflöst, verliert das Aluminium sofort seinen Werth, wenn es z. B. in Salzsäure aufgelöst wird. Der Werth des Aluminiums besteht eben nicht in dem Material, sondern in der Form, und er ist nur bedingt durch die Herstellungskosten eben dieser metallischen Form.

Wohl aber eignet sich das Aluminium zur Herstellung von Denkmünzen, Spielmarken etc.

Die Aluminiumbronce, welche neuerdings zur Anfertigung so vieler Gegenstände des Luxus und des gewöhnlichen Gebrauchs verwendet wird und welche sich durch ihren schönen Glanz, ihre bedeutende Härte und ihre schön gelbe Farbe auszeichnet, ist eine Legirung von Aluminium und Kupfer. Die gewöhnliche Alumniumbronce enthält 10 p.C. Aluminium und 90 p.C. Kupfer. Diese Legirung steht in gegossenem Zustande in Bezug auf Festigkeit zwischen Eisen und Stahl, in gehämmertem Zustande kommt sie dem Stahl nahe.

Wegen ihrer bedeutenden Festigkeit und Härte würde sich die Aluminiumbronce, wenn sie billiger wäre, besonders auch zu Zapfenlagern eignen. Versuche, welche in dieser Beziehung mit derselben angestellt worden sind, haben die günstigsten Resultate ergeben.

Die Legirung von 96 p.C. Aluminium und 4 p.C. Silber zeichnet sich durch ihre helle Farbe und ihren Glanz besonders aus und ist für Tafelaufsätze empfohlen.

Es ist vorauszusehen, dass wenn das Aluminium zu billigen Preisen hergestellt werden kann, es eine ungemein ausgedehnte Anwendung finden wird.

Schwefelsaure Thonerde und Thonerde-Natron.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften der schwefelsauren Thonerde. 2. Darstellung. 3. Thonerde-Natron. 4. Anwendung.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die schwefelsaure Thonerde $Al^2O^3,3SO^3 + 18HO$ oder $\left.\begin{matrix}(SO^2)^3\\Al^2\end{matrix}\right\} O^6 + 18H^2O$ kommt im Handel auch unter der Benennung concentrirter Alaun vor und wird neuerdings sehr häufig statt des gewöhnlichen Alauns verwendet. Da die Wirkung des Alauns bei seiner Anwendung fast ausnahmslos die Folge seines Gehalts an Thonerde ist, so müsste es vortheilhaft erscheinen, statt des Alauns reine schwefelsaure Thonerde anzuwenden, da diese mehr Thonerde enthält, leichter löslich und verhältnissmässig wohlfeiler ist, indem der Zusatz von Kalisalz wegfällt. Für sehr viele Verwendungen wird neuerdings auch in der That die schwefelsaure Thonerde vorgezogen; doch hat dieses Salz auch manche Nachtheile: es enthält leicht einen Ueberschuss an Säure; es ist in Folge seines variablen Wassergehalts von unconstanter Zusammensetzung, so dass also sein Thonerdegehalt jeweils festgestellt werden muss; endlich ist es schwieriger eisenfrei zu erhalten als der gewöhnliche Alaun.

2 Theile Wasser lösen 1 Theil schwefelsaure Thonerde; aus der wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Verdampfen des Lösungsmittels in Form von perlmutterglänzenden Schuppen aus, die von der Mutterlauge getrennt und getrocknet in ihrem Krystallwasser schmelzen und dann beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren.

Die folgende Zusammenstellung enthält Analysen verschiedener Sorten von schwefelsaurer Thonerde; I von Plympton nach Musprat; II von Schwemsal nach Weygand; III, IV und V Analysen neuerer Sorten von schwefelsaurer Thonerde nach H. Fleck:

	I	II	III	IV	V
Schwefelsaure Thonerde .	51,00	53,70	47,35	50,80	51,63
Schwefelsaures Natron . .	—	—	4,35	1,24	0,77
Freie Schwefelsäure . . .	—	—	0,73	0,27	—
Eisenoxyd	—	1,15	—	—	—
Kali	—	0,62	—	—	—
Wasser	49,00	45,79	47,37	47,47	46,94

2. Darstellung.

Die schwefelsaure Thonerde wird aus verschiedenen Rohmaterialien fabricirt: aus Thon, aus Kryolyth, aus Bauxit und ähnlichen Mineralien.

Die Bereitung der schwefelsauren Thonerde aus Alaunerde und Alaunschiefer zum Zweck der Bereitung von Alaun ist unter Artikel „Alaun“ beschrieben. Wo es sich um Darstellung der schwefelsauren Thonerde als solcher handelt, muss vor Allem darauf gesehen werden, dass die Materialien möglichst frei von Eisen sind.

Schwefelsaure Thonerde aus Thon und Schwefelsäure. Man bedient sich dazu der reinsten Thone, am besten des Kaolins oder des Pfeifenthons, jedenfalls aber eines Thons, der nur ganz geringe Mengen von Kalk und Eisen enthält. Derselbe wird zuerst in einem Flammofen geglüht. Dadurch verliert er seine speckige, für Flüssigkeiten undurchdringliche Beschaffenheit, er wird porös und zerbröckelt zu kleinen Stücken, die von der später zur Einwirkung kommenden Schwefelsäure viel angreifbarer sind. Ausserdem wird dadurch allenfalls vorhandenes Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt, das nach dem Glühen nur sehr schwer von der Schwefelsäure angegriffen wird.

Der calcinirte Thon wird hierauf fein gemahlen, gesiebt und mit Schwefelsäure von 48—50° B. behandelt. Letzteres kann in der Weise geschehen, dass man das Thonpulver in einer Pfanne, welche mit einem Gewölbe von Backsteinen überbaut ist, mit ungefähr 2/5 seines Gewichtes der Schwefelsäure innig vermischt und durch ein unter dem Gewölbe hinziehendes Flammenfeuer auf circa 70° erhitzt. Statt den Thon mit der Schwefelsäure in einer Pfanne zu erhitzen, kann man das Gemisch auch in einem mit Blei ausgeschlagenen Holztrog 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen und dann in Bleipfannen noch einige Stunden schwach erwärmen. Dabei zerlegt die Schwefelsäure die kieselsaure Thonerde, aus welcher der Thon besteht, es bildet sich schwefelsaure Thonerde, und Kieselsäure wird abgeschieden. Man betrachtet diesen Prozess als beendigt, wenn keine freie Schwefelsäure mehr in dem Gemisch vorhanden ist, was man daran sieht, dass eine herausgenommene filtrirte Probe bei Zusatz einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron nicht mehr getrübt wird, oder beim Hineinstellen eines Zinkstreifens keinen Wasserstoff mehr entwickelt.

Der mit Schwefelsäure behandelte Thon wird hierauf in hölzerne Auslaugegefässe, die innen mit Blei ausgeschlagen sind, gebracht und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Nach einiger Zeit setzt sich die Kieselsäure und unaufgeschlossener Thon zu Boden, so dass

die klare Lauge abgezogen werden kann. Die erste stärkere Lauge von 15—18° B. wird in Bleipfannen, welche durch die verloren gehende Wärme des Calcinirofens erhitzt wird, abgedampft, während die schwächeren Laugen zur Auslaugung neuer Massen dienen.

Die auf circa 20°. B. abgedampfte Lauge wird in Bassins zum Klären gebracht und die klare Flüssigkeit dann wieder bis auf 40—45° B. abgedampft, so dass sie nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Sie wird dann in Bleiformen zu Tafeln ausgegossen. Bei eisenhaltigen Laugen setzt man diesen in den Klär-Bassins etwas gelbes Blutlaugensalz zu, welches mit den Eisensalzen einen unlöslichen Niederschlag von Berlinerblau bildet, das sich mit dem übrigen Schlamm, aber sehr langsam, zu Boden setzt.

Schwefelsaure Thonerde aus Kryolith. Die Gewinnung der schwefelsauren Thonerde aus Kryolith ($Al^2Fl^3 + 3NaFl = AlFl^3 + 3NaFl$) ist immer mit der Darstellung von kohlensaurem Natron oder Aetznatron verbunden, wesshalb auch schon bei der Bereitung der Soda (S. 486) die Gewinnung der schwefelsauren Thonerde aus Kryolith abgehandelt ist. Doch sollen in Folgendem die wichtigsten Bereitungsarten der schwefelsauren Thonerde aus jenem Material noch einmal kurz ausgeführt werden. Bezüglich der ausführlicheren Beschreibung wird auf Artikel Soda S. 486 u. f. verwiesen.

Nach der Methode von THOMSEN wird der feingemahlene Kryolith mit kohlensaurem Kalk in einem Flammofen geglüht, das gebildete Thonerdenatron mit Wasser ausgelaugt und die Lauge mit Kohlensäure behandelt. Dadurch wird kohlensaures Natron gebildet und Thonerdehydrat ausgeschieden, welche nach Trennung von der Lauge in Schwefelsäure unter Erhitzen gelöst und auf schwefelsaure Thonerde eingedampft wird.

Nach einer anderen Methode (THOMSEN, TISSIER, SAUERWEIN) wird der Kryolith durch Kochen mit Kalkmilch aufgeschlossen. Die dadurch erhaltene klare Lauge von Thonerde-Natron wird durch Kochen mit feinem Kryolithpulver in Fluornatrium und Thonerde umgewandelt, welch' letztere sich wiederum als unlöslich ausscheidet und mit Schwefelsäure auf schwefelsaure Thonerde verarbeitet wird.

WEBER in Kopenhagen zersetzt den Kryolith mit Schwefelsäure und trennt die dabei entstehenden Salze von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Thonerde durch Krystallisation.

Die nach einer dieser Methoden erhaltenen schwefelsauren Thonerden sind meist natronhaltig, besonders aber diejenigen, welche durch Lösen der Thonerde aus Thonerde-Natron in Schwefelsäure bereitet sind; denn diese Thonerde hält auch nach langem Auswaschen immer noch Natron zurück,

Zur Bereitung der schwefelsauren Thonerde aus Bauxit wird dieses Material, welches 60—75 p.C. Thonerde enthält, mit calcinirtem kohlensaurem Natron gemischt und in einem Flammofen geglüht. Die geglühte Masse wird ausgelaugt, das in der Lauge befindliche Thonerde-Natron durch Kohlensäure zerlegt und die ausgefällte Thonerde nach dem Waschen mit Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise auf schwefelsaure Thonerde verarbeitet.

Der Bauxit kann auch dadurch aufgeschlossen werden, dass man ihn mit schwefelsaurem Natron und Kohle glüht, oder dadurch, dass man ihn mit Natronlauge kocht. In beiden Fällen bildet sich Thonerde-Natron, das wie oben angegeben verarbeitet wird.

Auch beim Ueberleiten von überhitztem Wasserdampf über ein Gemisch von Bauxit und Kochsalz entsteht Thonerde-Natron.

Da man nach den zuletzt angegebenen Methoden das Thonerdehydrat unter längerer Erhitzung in der Schwefelsäure lösen muss, wobei neben Verbrauch von viel Brennmaterial sich leicht unlösliche basisch schwefelsaure Thonerde bildet, hat sich PEMBERTON ein Verfahren patentiren lassen, wobei diese Uebelstände wegfallen sollen. Danach bringt man soviel feuchtes Thonerdehydrat (etwa 150 Kilogr. von 38 p.C. Thonerdehydratgehalt) mit soviel Schwefelsäure (200 Kilogr. von 58° B.) zusammen, dass das Ganze der Zusammensetzung der schwefelsauren Thonerde incl. der 18 Moleküle Wasser entspricht. Die beim Vermischen eintretende Temperaturerhöhung reicht bei grösseren Massen zur Lösung der Thonerde in der Schwefelsäure hin. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer festen Masse.

In allen diesen Fällen der Bereitung von schwefelsaurer Thonerde aus Bauxit wird zu gleicher Zeit auch Soda oder Aetznatron gewonnen (siehe S. 488).

Schwefelsaure Thonerde aus Hochofenschlacken. Nach LÜRMANN wird die granulirte Hochofenschlacke in einem mit Deckel versehenen Fass in Salzsäure aufgelöst, aus der Lösung die Thonerde durch Zusatz von feinvertheiltem kohlensaurem Kalk gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird dann in Schwefelsäure gelöst, von dem Unlöslichen (Kieselsäure) klar abgezogen und die Lauge eingedämpft. Da durch den kohlensauren Kalk Eisenoxydul nicht gefällt wird, so ist diese schwefelsaure Thonerde sehr eisenfrei, wenn man während der Einwirkung des kohlensauren Kalks die Lösung vor Luftzutritt schützt, so dass kein Eisenoxyd entstehen kann.

3. Thonerde-Natron.

Das Thonerde-Natron kommt im Handel als ein weisses Pulver vor, dessen Zusammensetzung nahezu der Formel $Al^2O^3,3NaO = \left.\begin{matrix}Al^2\\Na^6\end{matrix}\right\}O^6$ entspricht. Es enthält jedoch immer etwas weniger Thonerde (48 p.C.) und Natron (44 p.C.) als dieser Formel entspricht in Folge einer Verunreinigung mit Kochsalz und schwefelsaurem Natron. In Wasser löst es sich mit Leichtigkeit auf, ist sogar an der Luft zerfliesslich.

Zu seiner Darstellung kann man Kryolith oder Bauxit nach irgend einer der im vorigen Capitel angegebenen Methoden aufschliessen und sich eine Lauge herstellen, welche das Thonerde-Natron enthält. Durch Eindampfen dieser Lauge zur Trockne erhält man das Präparat direct in der Form, in welcher es in den Handel gebracht wird.

Nach einer anderen Methode der Darstellung fällt man aus einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde Thonerdehydrat mittelst Magnesia oder kohlensaurem Baryt aus, wobei man in ersterem Falle Bittersalz, in letzterem Barytweiss als Nebenproduct erhält. Der Niederschlag wird mit Natronlauge ausgelaugt, die erhaltene Lösung des Thonerde-Natrons klar abgezogen und zur Trockne eingedampft.

4. Anwendung.

Die schwefelsaure Thonerde kann fast zu allen den Zwecken verwendet werden, zu welchen der Alaun in Anwendung gebracht wird (siehe Artikel „Alaun").

Ein grosser Nachtheil für die Verwendung der schwefelsauren Thonerde gegenüber dem Alaun ist die unconstante Zusammensetzung der ersteren. In der Färberei und Zeugdruckerei kommt es darauf an, ein Thonerdepräparat zu haben, dessen Thonerdegehalt ganz genau bekannt ist. Dieser Anforderung entspricht wohl der Alaun, nicht aber die schwefelsaure Thonerde. Am besten bedient man sich noch der wässrigen Lösungen, deren Gehalt an schwefelsaurer Thonerde bei verschiedenen Graden Baumé in folgender Tabelle von LENSSEN angegeben ist:

Grade Baumé.	Schwefelsaure Thonerde.	Grade Baumé.	Schwefelsaure Thonerde.
1	8,64	10	86,9
2	17,29	11	97,2
3	25,95	12	107,4
4	33,72	13	117,3
5	41,51	14	127,1
6	49,29	15	137,0
7	57,08	16	146,8
8	67,20	17	156,7
9	77,50	18	166,5

Grade Baumé.	Schwefelsaure Thonerde.	Grade Baumé.	Schwefelsaure Thonerde.
19	176,4	26	269,9
20	189,2	27	283,9
21	202,1	28	297,6
22	215,0	29	311,3
23	227,9	30	325,0
24	241,9	31	338,9
25	255,9	32	352,8

Auch das Thonerde-Natron kann häufig statt des Alauns angewendet werden. Es dient als Beizmittel (Mordant) in der Färberei und Zeugdruckerei, zum Leimen des Papiers, zur Bereitung von Lackfarben, von weissen und schweren Seifen etc. Auch zum Härten von Steinen, zur Herstellung künstlicher Steine und zum Verseifen der Fette in den Stearinfabriken ist es schon in Anwendung gebracht worden. Bei der Darstellung des Milchglases setzt man neuerdings statt Kryolith Thonerde-Natron zu. Es hat vor der schwefelsauren Thonerde den grossen Vorzug, dass es immer eisenfrei ist.

Alaun.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen.. 3. Zusammensetzung und Eigenschaften. 4. Gewinnung. 5. Natronalaun. 6. Ammoniakalaun. 7. Anwendung.

1. Geschichtliches *.

Die Geschichte des Alauns ist dadurch sehr unklar, dass er in früheren Zeiten sowohl unter verschiedenen Benennungen vorkam, als auch dadurch, dass unter dem Namen Alaun (stypteria der Griechen, alumen der Römer) oft ganz verschiedene Stoffe verstanden sind.

Die Substanz, welche als stypteria bezeichnet wurde, war schon vor dem 5ten Jahrhundert bekannt; sie findet sich schon bei HERODOT erwähnt und DIOSCORIDES erzählt im 1ten Jahrhundert n. Chr., sie finde sich in Aegypten, auf Melos, den Liparen, Sardinien, in Macedonien, Phrygien, Armenien etc. PLINIUS, bei welchem sich zum ersten Mal die Benennung Alumen findet, berichtet von verschiedenen Sorten Alaun: von weissem Alaun, welcher zum Färben der Wolle mit hellen Farben, und von schwarzem Alaun, der zum Färben mit dunkeln Farben diene. Derselbe Schriftsteller erwähnt, dass der Alaun durch Galläpfel schwarz gefärbt werde.

Hieraus folgt, dass die Alten entweder gar keinen wirklichen Alaun oder zum mindesten nur einen durch Eisenvitriol stark verunreinigten Alaun in Händen gehabt haben können; denn reiner Alaun wird durch Galläpfel nicht gefärbt. Am wahrscheinlichsten ist es, dass die Griechen und Römer unter der Benennung stypteria resp. alumen ein Salzgemisch hatten, welches wohl alaunhaltig war, das aber auch grosse Quantitäten fremder Salze, so namentlich Eisenvitriol enthielt.

Reinen Alaun kannte jedenfalls der im 8ten Jahrhundert lebende Araber GEBER. Zu seiner Zeit kam der Alaun schon in bedeutenden Quantitäten vom Orient aus im Handel vor, auch beschrieb er schon das Brennen des Alauns.

Zu den Zeiten, als Constantinopel von den Arabern erobert wurde, kam die Alaunfabrikation nach Europa. Sie wurde zuerst durch DE CASTRO in Italien eingeführt. Derselbe hatte auf seinen Reisen im Orient die Alaunbereitung kennen gelernt und entdeckte bei seiner

* Nach Kopp, Geschichte der Chemie IV, S. 56.

Rückkehr nach Italien bei Tolfa eine Pflanze, die er als charakteristisch für die orientalischen Alaungegenden kannte. Bei Untersuchung des Bodens stellte sich ein Alaungehalt heraus und die Anlage von Alaunsiedereien war die unmittelbare Folge (1458). Bald darauf siedelte die Alaunfabrication auch nach Deutschland über. Schwemsal bei Dübein bestand z. B. schon zu Anfang des 16ten Jahrhunderts.

Berühmt waren zu Anfang dieses Jahrhunderts die Alaunwerke bei Lüttich. Es bestanden daselbst im Jahre 1806 nicht weniger als 23 Alaunhütten, und auch schon in früheren Jahrhunderten wurde ganz Südwestdeutschland von Lüttich aus mit Alaun versorgt.

2. Vorkommen.

Der Alaun kommt nur in geringer Menge fertig gebildet in der Natur vor. Er findet sich hauptsächlich in vulcanischen Gegenden in Form von Auswitterungen auf Klüften mancher Laven, ferner in Brandfeldern des Steinkohlengebirgs, z. B. bei Saarbrücken; auch auf Alaunschiefer hat man an verschiedenen Orten Efflorescenzen von Alaun beobachtet.

In grösserer Menge als der Alaun selbst findet sich der diesem sehr nahestehende Alunit oder Alaunstein ebenfalls in vulcanischen Gegenden.

Die Formel $(Al^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3) + 2(Al^2O^3,3HO)$

oder $\left(\left.\begin{matrix}(SO^2)^3\\Al^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + 2\left.\begin{matrix}Al^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$

drückt annähernd seine Zusammensetzung aus.

3. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Der gewöhnliche Alaun oder Kali-Alaun ist als eine Doppelverbindung von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali, verbunden mit Krystallwasser, anzusehen. Er hat die Zusammensetzung:

$$Al^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3 + 24HO \text{ oder}$$

$$\left.\begin{matrix}(SO^2)^3\\Al^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 24H^2O.$$

Er krystallisirt im regulären Krystallsystem, gewöhnlich in schönen Octaëdern; er ist farblos, durchsichtig, bis durchscheinend. Bei 60° C. verliert er 18 Molekule Wasser, den Rest erst bei höherer Temperatur, er bläht sich dabei stark auf und geht in den sogenannten gebrannten Alaun über. Er löst sich in Wasser, leichter in heissem, als in kaltem.

100 Theile Wasser lösen an krystallisirtem Alaun

bei	0°	3,90
„	10	9,52
„	20	15,13
„	30	22,01
„	40	30,92
„	50	44,11
„	60	66,65
„	70	90,67
„	80	134,47
„	90	209,31
„	100	357,48.

Durch Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniak zu seiner wässrigen Lösung wird reines Thonerdehydrat gefällt, während basisch schwefelsaure Thonerde ausfällt, wenn man nur soviel Ammoniak zusetzt, dass es nicht hinreicht, die ganze Menge des gelösten Alauns zu zersetzen. Setzt man zu einer Alaunlösung vorsichtig nur soviel kohlensaures Natron, dass kein bleibender Niederschlag entsteht, so erhält man eine Auflösung von basisch schwefelsaurer Thonerde, die in der Technik neutraler Alaun genannt wird. Beim Erhitzen scheidet eine solche Lösung basisch schwefelsaure Thonerde ab, beim langsamen Verdunsten an der Luft würfelförmige Alaunkrystalle, sogenannten cubischen Alaun. Derselbe kommt auch im römischen Alaun vor. Die Lösung des „neutralen Alauns“ kann man auch darstellen durch Eintragen von frisch gefälltem Thonerdehydrat in eine Alaunlösung, bis keine Lösung des ersteren mehr eintritt.

Der römische Alaun unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Alaun nur dadurch, dass er etwas mehr Thonerde enthält und dass er nicht in Oktaëdern, sondern in Würfeln krystallisirt. Er löst sich in kaltem Wasser unverändert auf; wird die Lösung aber auf 42° erhitzt, so scheidet sich basischer Alaun unlöslich ab und die Lösung enthält den gewöhnlichen Alaun, der sich jetzt beim Abdampfen in Oktaëdern abscheidet. Da sich der römische Alaun durch grosse Reinheit auszeichnet, nur ein etwas abgeriebenes Aussehen besitzt, oft auch mit röthlicher Erde überzogen ist, wird er, da er im Handel sehr gesucht ist, imitirt.

Unter Alaunen im Allgemeinen versteht man eine ganze Klasse von Salzen, welche eine dem gewöhnlichen Alaun analoge Zusammensetzung haben und welche dadurch aus dem gewöhnlichen Alaun entstanden gedacht werden können, dass entweder das Aluminium oder

das Kalium durch verwandte Metalle ersetzt worden sind. So ist im Chromalaun

$$Cr^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3 + 24HO \text{ oder}$$
$$\left.\begin{matrix}(S\Theta^2)^3\\ Cr^2\end{matrix}\right\}\Theta^6 + \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\ K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 24H^2\Theta.$$

das Aluminium des gewöhnlichen Alauns durch Chrom; im Natronalaun

$$Al^2O^3,3SO^3 + NaO,SO^3 + 24HO \text{ oder}$$
$$\left.\begin{matrix}(S\Theta^2)^3\\ Al^2\end{matrix}\right\}\Theta^6 + \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\ Na^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 24H^2\Theta,$$

das Kalium durch Natrium; im Ammoniakalaun

$$Al^2O^3,3SO^3 + NH^4O,SO^3 + 24HO \text{ oder}$$
$$\left.\begin{matrix}(S\Theta^2)^3\\ Al^2\end{matrix}\right\}\Theta^6 + \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\ (NH^4)^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 24H^2\Theta,$$

das Kalium durch Ammonium vertreten.

Da die Kalisalze verhältnissmässig theuer sind, die Wirkung des Alauns bei seiner Anwendung fast immer nur auf der Thonerde beruht, bringt man in neuerer Zeit statt des Kaliums vielfach Ammoniakalaun, seltener Natronalaun in Anwendnng.

3. Gewinnung.

Der Alaun wird aus sehr verschiedenen Rohmaterialien gewonnen; in ganz geringer Menge aus der in der Natur vorkommenden alaunhaltigen Lava; der römische Alaun aus Alaunstein. Die Hauptmassen werden aus schwefelsaurer Thonerde und aus Alaunschiefer dargestellt.

Gewinnung des Alauns aus alaunhaltiger Lava. In vulkanischen Gegenden findet sich Alaun, unstreitig gebildet durch Einwirkung der freien Schwefelsäure, welche durch Verbrennung von Schwefel und Schwefelwasserstoff an feuchter Luft entstanden war, auf die Thonerde und Kali enthaltende Lava. Ferner entsteht Alaun aus dem Alaunstein durch Erhitzen desselben, so namentlich in vulkanischen Gegenden: in der Auvergne, in der Solvatara, bei brennenden Steinkohlenflötzen u. a. O. Er findet sich dann oft als Ausblühung oder Auswitterung.

In der Solvatara befördert man die Auswitterung des Alauns durch künstliche Vermehrung der Oberfläche, durch Zerschlagen der Lava in kleine Stücke, Aufsetzen derselben in Wände, worauf aus der Masse später durch Auslaugen und Eindampfen der erhaltenen Lauge in Bleipfannen mittelst der natürlichen Bodenwärme, welche etwa 40° beträgt, der Alaun erhalten wird.

Auf diese Weise werden jedoch nur geringe Mengen Alaun gewonnen.

Alaun aus Alaunstein. Der Alaunstein oder Alaunfels findet sich, eingelagert in vulkanischen Gesteinen, ebenfalls nur in verhältnissmässig geringer Menge. Am wichtigsten ist sein Vorkommen zu Tolfa bei Civita-Vecchia, woselbst sich grosse Alaunwerke befinden; er findet sich ferner im Herzogthum Piombino, bei Montioni in Toscaná, bei Tokay in Ungarn, am Mont Dore in Frankreich und auf einigen Inseln des griechischen Archipels (Milo, Nipoligo u. a.). Auch bei Zàbreze in Oberschlesien ist Alaunstein aufgefunden.

Die Zusammensetzung des Alaunsteins verschiedener Fundorte ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Tolfa.		Ungarn.	Montioni.	Mont Dore.
	Vauquelin.	Klaproth.	Klaproth.	Descotils.	Cordier.
Schwefelsäure	25,0	16,5	12,50	35,6	27,0
Thonerde . . .	43,9	19,0	17,50	40,0	31,8
Kali . . .	3,1	4,0	1,00	13,8	5,8
Wasser . . .	4,0	3,0	5,00	10,6	3,7
Kieselsäure .	24,0	56,5	62,25	—	28,4
Eisenoxyd . .	—	—	—	—	1,4

Es ergiebt sich hieraus für die Alunite verschiedenen Vorkommens auch eine sehr verschiedene Zusammensetzung, woraus sich dann wieder sehr verschiedene Formeln ergeben. Nach CORDIER hat man den Alaunstein zu betrachten als:

$$2(Al^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3) + 5Al^2O^3,3HO \text{ oder}$$

$$2\left(\begin{matrix}(SO^2)^3\\Al^2\end{matrix}\Big\}O^6 + \begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 5\,\begin{matrix}Al^2\\H^6\end{matrix}\Big\}O^6$$

nach ALEX. MITSCHERLICH als eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$(Al^2O^3 3SO^3 + KO,SO^3) + 2Al^2O^3,3HO \text{ oder}$$

$$\left(\begin{matrix}(SO^2)^3\\Al^2\end{matrix}\Big\}O^6 + \begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 2\,\begin{matrix}Al^2\\H^6\end{matrix}\Big\}O^6.$$

Der gewöhnliche Alaunstein ist meistens amorph und röthlich gefärbt, reiner ist er weiss und auch krystallinisch. Im Wasser ist er unlöslich. Stark erhitzt verhält der Alaunstein sich wie Alaun, wird er aber nur bis unter die dunkle Rothgluth erhitzt, so löst Wasser jetzt gewöhnlichen Alaun daraus auf, während Thonerde zurückbleibt, was sich aus der Zusammensetzung des Alaunsteins erklärt.

Nach den angeführten Eigenschaften des Alaunsteins ist die Gewinnung des Alauns aus demselben eine sehr einfache. Man brennt das Material, laugt die gebrannte Masse mit Wasser aus, dampft ein und krystallisirt.

Bei dem Brennen oder Rösten des Alaunsteins muss die grösste Sorgfalt darauf verwendet werden, dass weder zu schwach noch zu stark erhitzt wird. Glüht man zu schwach, so ist noch nicht sämmtlicher Alaunstein aufgeschlossen, glüht man zu stark, so entweicht die Schwefelsäure des Alauns und es bildet sich eine unlösliche basische Verbindung. Man sieht gewöhnlich die eintretende Entwicklung der Dämpfe von schwefliger Säure und Schwefelsäure als Endpunkt des Röstprozesses an. Die Erhitzung wird entweder in Flammöfen (Tolfa), wobei man den Alaunstein auf der Sohle desselben ausbreitet, oder in Haufen (Civita-Vecchia) vorgenommen, in welch' letzterem Falle man den Alaunstein mit Brennmaterial abwechslungsweise zu einem Haufen schichtet. Das Brennmaterial wird angezündet, seine Verbrennung durch Zuglöcher, die in dem Haufen angebracht sind, unterhalten.

Auslaugen und Krystallisation. Der geröstete Alaunstein wird durch allmäligen Zusatz von Wasser in einen Brei verwandelt und hierauf in grossen Siedepfannen mit heissem Wasser ausgelaugt. Die möglichst klare Lauge wird bei circa 50° eingedampft und zur Krystallisation in Fässern erkalten gelassen. Der Alaun setzt sich dabei an die Fasswandungen an. Die davon abgezogene Mutterlauge liefert beim weiteren Verdampfen cubischen Alaun. Häufig wird bei der Krystallisation so operirt, dass sich mit dem gewöhnlichen Alaun zugleich auch ein Theil des cubischen ausscheidet.

Der nach der angegebenen Methode gewonnene Alaun kommt unter der Benennung „römischer Alaun“ in den Handel. Er ist von beigemengtem Eisenoxyd schwach röthlich gefärbt, giebt aber beim Lösen in Wasser, wobei das Eisenoxyd ungelöst bleibt, eine sehr reine Alaunlösung.

Alaun aus Alaunschiefer und Alaunerde, sogenanntem Alaunerz. Die Alaunerze sind meist Thonschiefer, welche in ihrer ganzen Masse mit äusserst fein zertheiltem Schwefelkies, sowie mit humösen, kohligen Bestandtheilen durchsetzt sind. Zu der Alaunerde werden auch gewisse mit erdigen Theilen gemengte Braunkohlen gerechnet. Lässt man ein derartiges Alaunerz an der Luft liegen, so erfolgt ein Oxydationsprozess, in Folge dessen der Schwefelkies (FeS^2) zu schwefelsaurem Eisenoxydul, basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und freier Schwefelsäure oxydirt wird. Je länger der Oxydationsprozess

währt, desto weniger schwefelsaures Eisenoxydul und desto mehr basisch schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure werden gebildet. Die durch diesen Röstprozess gebildete freie Schwefelsäure wirkt auf den in dem Erz zugleich vorhandenen Thon ein, bildet schwefelsaure Thonerde uud scheidet Kieselsäure ab. Laugt man die geröstete Masse mit Wasser aus, so kann man aus der Lauge durch Zusatz von schwefelsaurem Kali den Alaun ausfällen, aus dem Filtrat aber durch Krystallisation den Eisenvitriol gewinnen. Je nachdem die gerösteten Erze relativ mehr schwefelsaure Thonerde oder mehr schwefelsaures Eisenoxydul enthalten, ist die Gewinnung des Alauns oder des Eisenvitriols die Hauptsache. Meist ist übrigens der Eisenvitriol das Nebenproduct.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Analysen verschiedener Alaunschiefer und Alaunerden:

	I	II	III	IV	V
Kieselsäure . .	60,03	52,25	50,13	33,34	14,02
Thonerde . . .	14,91	18,75	10,73	18,73	9,65
Kupferoxyd . .	0,28	—	—	—	—
Eisenoxyd . .	8,94	—	2,27	—	—
Eisenoxydul . .	—	8,49	—	2,53	5,22
Kalk	2,08	1,25	0,40	1,16	0,74
Magnesia . . .	4,22	0,91	1,00	1,08	1,02
Kali	3,87	0,13	—	1,78	1,14 (Kali + Natron)
Natron . . .	—	0,20	—	0,19	
Eisenkies . . .	—	4,20	7,53	2,75	19,27
Kohlenstoff . .	5,67 (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Wasser)	4,97	22,83	34,63 (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Wasser)	43,64
Wasserstoff . .		—	—		
Stickstoff . . .		—	—		
Wasser . . .		2,68	2,21		
Schwefelsäure .	—	1,37	—	0,27	0,67
Schwefel . . .	—	—	—	2,65	1,87
Chlor	—	Spuren	—	Spuren	0,10

I, Alaunschiefer von Goslar (analysirt von Frick). II, Alaunschiefer (obere Lage) von Whitby (Richardson). III, Alaunschiefer von Garnsdorf bei Saalfeld (Erdmann). IV, Alaunerde (eigentliches Alaunerz) von Bornstädt im Mansfeldischen (H. Müller). V, Alaunerde (Vitriol-Alaunerz) von ebendaher (H. Müller).

Der Alaunschiefer findet sich häufig in der Nähe von Steinkohlenflötzen, so bei Saarbrücken, im nördlichen Frankreich, in England (Whitby in Yorkshire) und Schottland (Huclet und Campsie), Sachsen, Böhmen, Schweden und Norwegen. Von Bedeutung ist ferner das

Vorkommen des Alaunschiefers im Regierungsbezirk Düsseldorf, sowie in der Umgegend von Lüttich.

Die Alaunerde, welche reicher an kohligen Bestandtheilen ist als der Alaunschiefer, ist gewöhnlich ein Begleiter von Braunkohlenflötzen, über welchen, oder zwischen welchen sie sich dann abgelagert findet. Zu dieser Art von Vorkommen gehört die Alaunerde der Mark Brandenburg, besonders der unteren Odergegend bei Freienwalde, Gleissen, Schermeissel etc., sowie die der Oberlausitz in der Umgegend von Muskau und des Muldethals, wo das Alaunerde verarbeitende Alaunwerk Schwemsal bei Düben schon über 3 Jahrhunderte besteht.

Die Alaunerde von Bornstädt in der Grafschaft Mansfeld liegt unter der Braunkohle. Ausserdem kommt die Alaunerde noch bei Bonn und Neuwied, an verschiedenen Orten Frankreichs und Oesterreichs vor.

Das Rösten der Alaunerze wird nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Manche Erze rösten schon hinreichend stark, wenn man sie an der Luft längere Zeit liegen lässt, die meisten müssen jedoch erhitzt werden, um die nöthige Menge Sauerstoff aufzunehmen. In Bornstädt im Mansfeldischen sind beide Methoden combinirt. Dort lässt man die Alaunerde 3 Jahre lang in einer 2 Meter hohen Schicht auf grossen ventilirten Thonbühnen liegen, laugt jedes Jahr einmal aus und erhält dabei Laugen zuerst von 16°, das zweite Jahr von 12—14°, das dritte Jahr von 9—10° B. Nach dem dritten Jahr wird die schon dreimal ausgelaugte Masse herausgeschafft und auf grosse Haufen gebracht, die sich nach einiger Zeit von selbst entzünden, wobei die Röstung der Erze durch Verbrennung der kohligen Bestandtheile erfolgt. Sind zu wenig der letzteren vorhanden, so schichtet man wohl auch Kohlenklein oder Reissig ein. Tritt an irgend einer Stelle zu starke Erhitzung ein, in Folge deren zu viel Schwefel zu schwefliger Säure verbrennen würde, so beugt man durch Bedecken der betreffenden Stelle mit Erde oder ausgelaugten Erzen, oder Umstechen und Zerstreuen der brennenden Erze diesem Verluste vor.

Die Alaunschiefer enthalten meist so geringe Mengen leichtverbrennlicher Stoffe, dass die beim Verbrennen derselben erzeugte Wärme nicht hinreicht, den Oxydationsprozess zu vollenden. Sie werden desshalb an den meisten Orten abwechselnd mit Brennmaterial auf grosse Haufen geschichtet und letzteres wird entzündet. Zur Bildung der Rösthaufen macht man zuerst ein Lager von Reisig, 33 Meter lang und 2—3 Meter breit, worauf der Alaunschiefer etwa $^{2}/_{3}$ Meter hoch aufgeschüttet wird. In der Mitte des Haufens wird das Holz entzündet und durch Anbringen von Oeffnungen die Verbrennung geleitet. Sobald diese sich mehr ausgebreitet hat, wird eine neue Lage

Reisig aufgebracht und darauf wieder eine der früheren gleiche Schicht von Schiefer, bis diese nach einiger Zeit auch wieder mit Reisig bedeckt und so fortgefahren wird, bis etwa 8—10 Schichten Schiefer angebracht sind, wobei aber die letzte Schicht aus dichtem Schiefer bestehen muss, um das Eindringen des Regens in den Haufen zu verhindern. Die Verbrennung muss dabei so langsam geleitet werden, dass sie erst nach Monaten beendigt ist.

Nach dem Vorschlag von MOHR wird die Röstung in Schachtöfen ausgeführt. Dabei werden die genannten Erze unten abgezogen, die frischen Erze oben aufgegeben, so dass ein continuirlicher Betrieb stattfindet.

Nach dem Patent von LAMINNE wird durch die röstenden Erzhaufen mit Luft und Wasserdämpfen gemischte schweflige Säure geleitet, welche als Nebenproduct der Röstung von Schwefelmetallen erhalten ist. Man soll dadurch die Ausbeute an Alaun um das 8fache erhöhen können.

Das Verfahren ist in WAGNERS Jahresbericht für 1871, S. 209, nach R. HASENCLEVER folgendermassen beschrieben:

„Die abgehenden Gase von 4 Blenderöstöfen treten in Kanäle aus Alaunschiefer, welche sich in vielfachen Windungen an einem mehrere 100 Fuss hohen Berg hinaufziehen. Die Kanäle sind circa 200 Meter lang, 110 Centimeter hoch und 80 Centimeter breit, und münden in keinen Kamin. Oberhalb und seitlich der Kanäle wird losgehackter Alaunschiefer in 2 Meter hohen Schichten angehäuft. Die Absorption des Gases ist vollständig und kein Geruch von schwefliger Säure bemerkbar. Nach jahrelanger Berührung mit den Gasen hält man den Alaunschiefer für hinreichend aufgeschlossen, hackt aus den alten Bauten circa 38 Cubikmeter pro Tag los und bringt dann die Massen in eine Auslaugerei. Die Laugen werden entweder auf schwefelsaure Thonerde oder unter Hinzufügen von schwefelsaurem Ammoniak (oder schwefelsaurem Kali) eingedampft, aus welcher Lösung dann der Alaun auskrystallisirt. Die tägliche Production beträgt circa 1000 Kilogramm schwefelsaure Thonerde und 5000 Kilogramm Alaun."

Die Producte der Röstung sind mannigfach. Es entwickelt sich schweflige Säure und Schwefel; der Rückstand enthält ausser unverändertem Schiefer und unzersetztem Schwefeleisen: Eisenoxyd und unlösliche basisch schwefelsaure Salze des Eisenoxyds und der Thonerde. An löslichen Salzen: schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd und geringe Mengen von Kali- und Ammoniak-Alaun. Welche dieser Producte vorhanden sind und in welcher Menge, hängt von der Beschaffenheit der verwandten

Erze, so wie von der Leitung des Röstprozesses ab. Es ist auf die letztere selbstverständlich die grösste Sorgfalt zu verwenden.

Das Auslaugen der gerösteten oder verwitterten Erze wird hie und da, doch nur selten auf den Bühnen selbst ausgeführt, wohl nur da, wo man den Oxydationsprozess durch Verwittern vor sich gehen liess (siehe S. 678). In den meisten Fällen bringt man die Erze in ein System von hölzernen oder gemauerten Auslaugegefässen, die neben oder übereinander stehen und die miteinander communiciren. Das Auslaugeverfahren ist an verschiedenen Orten verschieden; an manchen bedient man sich der methodischen Auslaugung, d. h. man extrahirt die frischen Erze mit Lauge, die schon über eine, zwei oder mehr Partien schon ausgelaugter Erze gegangen war und erschöpft die Erze schliesslich mit reinem Wasser, welches dann zum Auslaugen weiterer Erze dient; an anderen Orten laugt man nur einmal mit viel Wasser aus und lässt die Lauge zur Concentrirung über Dornen-Gradirwerke laufen, oder auch, man bringt die durch einmaliges Auslaugen der Erze erhaltene Lauge durch Eindampfen direct zur Krystallisation. Das Gradiren der Lauge ist in den meisten Fällen vorzuziehen, weil dabei eine Reihe von Verunreinigungen (Gyps, basisch schwefelsaures Eisenoxyd u. a.) ausgeschiedeu werden. Bei manchen Erzen empfiehlt es sich, dieselben, nachdem sie einmal geröstet und ausgelaugt worden sind, noch einmal, oder sogar noch zweimal zu rösten und auszulaugen.

Die nach dem einen oder anderen Verfahren erhaltenen Laugen werden in die Rohlaugensümpfe, grosse gemauerte, oder mit Blei ausgeschlagene hölzerne Behälter, geleitet, in welchen Klärung derselben eintritt.

Während der ganzen Operation des Auslaugens, namentlich aber, wenn man die Laugen über Gradirwerke gehen lässt, findet noch eine fortwährende Oxydation des schwefelsauren Eisenoxyduls zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd statt, welches sich, als unlöslich, in den Rohlaugesümpfen absetzt.

Die Bestandtheile der geklärten Rohlauge sind im Wesentlichen schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxydul und -Eisenoxyd, schwefelsaure und Chlor-Verbindungen von Kali, Natron, Kalk und Magnesia, sowie freie Schwefelsäure.

Der Concentrationsgrad der Laugen variirt gewöhnlich zwischen 15 und 22° B. Auf noch reichere Laugen wird desshalb nicht gearbeitet, weil der sich absetzende Schlamm aus noch concentrirteren Laugen schwefelsaure Thonerde zurückhält.

Das Versieden der Rohlauge wird in verschiedener Weise

geleitet, je nachdem man es mit Laugen zu thun hat, die viel schwefelsaure Thonerde, oder solchen, die viel Eisenvitriol enthalten.

Hat man eine an schwefelsaurer Thonerde reiche Lauge, die nur wenig Eisenvitriol enthält, so dampft man in den Siedepfannen auf 38—42° B. ein und fällt dann den Alaun durch Zusatz von schwefelsaurem Kali oder von Chlorkalium. Hie und da wird dann aus dem Rückstand durch Eindampfen noch Eisenvitriol dargestellt. Diesenfalls muss aber der Alaun mit schwefelsaurem Kali gefällt worden sein, weil sich sonst aus dem Chlor des Chlorkaliums Eisenchlorür bildet.

Hat man dagegen eine Lauge, die neben viel Eisenvitriol nur wenig schwefelsaure Thonerde enthält, so dampft man entweder soweit (30—40° B.) ein, dass sich beim Abkühlen Eisenvitriol ausscheidet, oder man verdampft unter fortwährendem Nachgeben von Rohlauge oder von Mutterlaugen früherer Krystallisationen so weit (38—40° B.), dass sich in den Siedepfannen der Eisenvitriol abscheidet. Enthalten die Erze an und für sich schon erhebliche Mengen von Kalisalzen, so lässt man nach einer erstmaligen Abdampfung den daraus gebildeten Alaun auskrystallisiren, verfährt dann in der oben beschriebenen Weise und fällt aus der letzten Mutterlauge mittelst schwefelsauren Kali's oder Chlorkaliums den Alaun aus.

Während des Versiedens der Lauge scheidet sich in Folge weiterer Oxydation des Eisenvitriols fortwährend basisch schwefelsaures Eisenoxydul ab, wesshalb die Garlauge, ehe man den Alaun daraus ausfällt, in Absatzkästen geleitet wird, in welchen sich ein schlammiger Absatz, der Vitriolschwand, zu Boden setzt. Durch Glühen dieses letzteren erhält man die im Handel bekannte rothe Farbe, Eisenmennige oder Englischroth genannt.

Als Verdampfpfannen bedient man sich an manchen Orten der Bleipfannen, welche auf einer Unterlage von Eisen liegen. Die Grösse dieser Pfannen ist sehr verschieden; ihre Länge beträgt 6—15 Fuss, ihre Breite 4—10 Fuss, ihre Tiefe 2—4 Fuss. In England hat man durchschnittlich grössere Pfannen als in Deutschland. Die Bleipfannen wendet man hauptsächlich in Rücksicht auf die freie Schwefelsäure an, die in der Lauge enthalten ist; doch werden auch sie allmälig angegriffen. Besonders stark leiden sie aber beim Anbrennen von Pfannenstein, sowie durch das Heizen mit Steinkohlen oder Braunkohlen.

Die eisernen Kessel eignen sich nur zum Eindampfen solcher Laugen, die sehr wenig Schwefelsäure enthalten, weil diese das Eisen stark angreift. Es kommt desshalb leicht Eisen in die Lauge und da

sie ausserdem leicht springen, findet man sie verhältnissmässig nur selten.

Die gemauerten Pfannen finden immer mehr Eingang. Sie sind aus Backsteinen hergestellt und werden durch eine über dieselben hinwegschlagende Flamme, also von oben her erhitzt. Die Verdampfung geht rasch und mit verhältnissmässig wenig Brennmaterial von statten. Um Verunreinigung der Lauge mit Flugasche zu verhindern, wird auf den rheinischen Alaunwerken, ähnlich wie in dem Kalkofen von Steinmann (S. 579) in eigenen Generatoren Braunkohlengas erzeugt und dieses beim Eintritt in den Ofen, in welchem die Pfanne steht, entzündet.

Ausfällen (Präcipitiren) des Alaunmehls (Mehlmachen). Die nach einer der oben beschriebenen Methoden von Eisenvitriol befreite Garlauge wird aus den Absatzkästen in Behälter aus Holz (Rühr- oder Mehlkästen) geleitet, in welchen man dieselbe unter Umrühren erkalten lässt. Während dieses Erkaltens und unter fortwährendem Umrühren wird die heiss bereitete, möglichst concentrirte Lösung eines Kalisalzes eingetragen. Dabei scheidet sich der Alaun in fein krystallinischer Form als Alaunmehl ab. Und dies ist von Wichtigkeit; denn würde man gleich von Anfang grosse Alaunkrystalle entstehen lassen, so würden diese Mutterlauge und damit Verunreinigungen einschliessen. Allerdings lässt man trotzdem an manchen Orten durch langsame Abkühlung gleich grosse Krystalle entstehen. Dieser Alaun (Halbalaun) ist aber dann nicht so rein, als wenn man zuerst Alaunmehl bereitet.

Als Kalisalze werden zur Darstellung des Alauns verwendet: schwefelsaures Kali oder Chlorkalium, seltener Potasche. Chlorkalium kann man jedoch nur verwenden, wenn die Lauge hinreichend freie Schwefelsäure oder andere schwefelsaure Salze enthält, um das Chlorkalium in schwefelsaures Kali umzuwandeln. Potasche wird nur genommen, wenn viel freie Schwefelsäure in der Lauge ist, oder bei gleichzeitiger Anwendung von saurem schwefelsaurem Kali, welches den Ueberschuss seiner Schwefelsäure an das Kali der Potasche abgiebt.

Die Menge der anzuwendenden Kalisalze muss durch einen besonderen Versuch ermittelt werden. Zu dem Ende stellt man sich bei Anwendung von schwefelsaurem Kali eine siedende Lösung dieses Salzes in kalt gesättigter Alaunlösung dar, bringt diese heisse Lösung in einen graduirten Glascylinder und setzt davon zu einer gewogenen oder abgemessenen Lösung der Lauge so lange als noch eine krystallinische Abscheidung erfolgt. Die verbrauchte Menge der Lösung von schwefelsaurem Kali im Verhältniss zu der angewandten Menge Alaun zeigt

die nöthige Menge des zu nehmenden Kalisalzes an. — Auch bei Anwendung von Chlorkalium kann man sich dieser Probe bedienen, indem man die gefundene Menge des schwefelsauren Kalis auf Chlorkalium umrechnet. 50,9 Theile schwefelsaures Kali entsprechen 43,5 Theilen Chlorkalium und diese reichen hin, um mit 100 Theilen schwefelsaurer Thonerde Alaun zu bilden.

Das Alaunmehl wird auf grossen Filtrirtrichtern von Holz gesammelt, zuerst mit unreinem, dann mit reinem weniger eisenhaltigem Waschwasser von Waschungen früheren Mehls, darauf mit einer fast eisenfreien Alaunlösung und zuletzt mit etwas reinem Wasser ausgewaschen. Das erste Waschwasser kommt zu der rohen Lauge, die folgenden Waschwasser dienen später zum Auswaschen neuer Portionen Alaunmehl. Da alle diese Waschwasser mit Alaun schon gesättigt sind, so können sie nur die dem Alaun beigemengten Salze, von denen sie noch wenig enthalten, lösen, worauf die Entfernung der Eisensalze beruht. Der Waschprozess gilt als beendigt, wenn das abfliessende Waschwasser mit gelbem Blutlaugensalz keine Bläuung mehr giebt.

Eine andere Methode des Auswaschens besteht darin, dass man das Alaunmehl in Körben in reines kaltes Wasser wiederholt einsenkt.

Neuerdings sind auch Centrifugen zum Auswaschen des Alaunmehls mit gutem Erfolg in Anwendung gebracht worden.

Das gewaschene Alaunmehl wird entweder auf Horden getrocknet und als pulverisirter Alaun in den Handel gebracht, oder es wird zu grossen Krystallen krystallisirt. Zu diesem Zwecke wird es in kochendem Wasser gelöst und die Lauge von 48—50° B. in die Krystallisationsgefässe gebracht, worauf sie beim Erkalten fast ganz gesteht. Diese Krystallisations- oder Wachsgefässe bestehen aus drei Theilen: dem runden Boden, der mit Blei bedeckt ist, und zwei halbrunden Seitenwänden, die durch einen Schlussbolzen leicht fest verbunden, wie hernach getrennt werden können. Das Gefäss ist nach oben conisch verengt. Ist die Krystallisation erfolgt, so wird die Mutterlauge abgezogen, das Krystallisirgefäss auseinander genommen und der Alaun zerschlagen, oder auch in ganzer Form, mit Holzreifen umspannt, in den Handel gebracht.

Die Verarbeitung der Mutterlauge, welche bei der Bereitung des Alaunmehls resultirt, wird in den verschiedenen Alaunwerken sehr verschieden ausgeführt. An manchen Orten lässt man sie direct fortlaufen, an anderen dampft man sie soweit ein, dass beim Erkalten Eisenvitriol auskrystallisirt, wieder an anderen giebt man nochmals Kalisalz zu und fällt eine zweite Portion Alaunmehl, häufig endlich wird sie der Rohlauge beim Versieden zugesetzt (S. 680).

Die Bereitung des Alauns aus schwefelsaurer Thonerde ist eine sehr einfache Operation, wenn schon fertige schwefelsaure Thonerde vorliegt. Die letztere wird jedoch in denjenigen Fabriken, welche nach diesem Verfahren arbeiten, meistens selbst dargestellt, und zwar nach irgend einer der Methoden, die schon weiter oben (siehe Artikel schwefelsaure Thonerde, S. 666) beschrieben worden sind.

Die schwefelsaure Thonerde wird in Wasser gelöst, oder es werden die Laugen verwendet, wie sie bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde resultiren und diese mit der nöthigen Menge schwefelsaurem Kali versetzt, um das Alaunmehl auszufällen. Letzteres wird, wie oben beschrieben, entweder nur getrocknet oder noch umkrystallisirt.

Nach Mohr soll man den Alaun rationeller herstellen durch Erhitzen von etwa 100 Theilen reinem Thon mit circa 60 Theilen Potasche und Behandeln der geglühten Masse mit Schwefelsäure.

Die Bereitung des Alauns aus Feldspath durch Aufschliessen des feingeschlemmten Minerals mit Schwefelsäure, oder durch Glühen mit schwefelsaurem Natron oder endlich durch Erhitzen des mit Flussspath und Schwefelsäure gemischten Feldspaths ist bis jetzt noch von keiner practischen Bedeutung. Der Feldspath hat vor den meisten übrigen Rohmaterialien den Vorzug, dass er schon die nöthige Menge Kali enthält, aber auch den Nachtheil, dass er sehr schwer aufschliessbar ist.

Alaun aus Rodondo-Phosphat. Rodondo-Phosphat nennt man ein in Westindien vorkommendes Mineral, welches im Wesentlichen aus Phosphorsäure und Thonerde mit etwas Eisen besteht. Dasselbe wird in feingepulvertem Zustande mit Kohle geglüht, hierauf in Bleipfannen mit Schwefelsäure übergossen und Dampf eingeleitet. Dadurch entsteht schwefelsaure Thonerde und Phosphorsäure, welche beide mit Wasser ausgelaugt werden. Durch Einleiten von Ammoniak oder Zusatz von Kalisalz kann man Ammoniakalaun, resp. Kalialaun fällen. Die Phosphorsäure bleibt in der Mutterlauge.

Raffiniren des Alauns. Der Rohalaun enthält für viele Zwecke, zu welchen er verwendet wird, noch zuviel Eisen. Er wird desshalb noch einmal umkrystallisirt, raffinirt. Zu dem Ende löst man ihn in möglichst wenig heissem Wasser in Gefässen von der Form der oben beschriebenen Wachsgefässe auf und lässt ihn entweder in grossen Krystallen anschiessen, oder man rührt während des Erkaltens, so dass er sich in Mehlform abscheidet.

Eine andere Methode des Umkrystallisirens besteht darin, dass man den Rohalaun in den bedeckten Krystallisirgefässen durch Einleiten von Wasserdampf auf den Boden des Gefässes auflöst und dann

die Lösung erkalten lässt. Auf diese Weise braucht man möglichst wenig Wasser zum Lösen und es bleibt in Folge dessen auch weniger Alaun in der Mutterlauge.

5. Natronalaun.

Der Natronalaun, welcher auch doppelter Alaun genannt wird, hat die Zusammensetzung:

$$Al^2O^3,3SO^3 + NaO,SO^3 + 24HO \text{ oder}$$

$$\left.\begin{matrix}(SO^2)^3\\Al^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + 24H^2O.$$

Er hat dieselbe Krystallform, wie der gewöhnliche Alaun, ist aber leichter löslich in Wasser als dieser. Es ist dies die Ursache seines gewöhnlich grösseren Eisengehalts; denn bei seiner Darstellung lässt er sich nicht wie der gewöhnliche Alaun als schwerlösliches Alaunmehl ausfällen. Wenn man seine Lösung in Wasser kocht, oder nur einige Zeit über 60° erhitzt, so verliert er die Fähigkeit zu krystallisiren, worauf bei seiner Darstellung ebenfalls Rücksicht genommen werden muss. Von dem gewöhnlichen Alaun unterscheidet er sich noch durch die Leichtigkeit des Verwitterns an der Luft. Dies und der Umstand, dass er schwer eisenfrei zu erhalten ist, sind die Hauptursache, wesshalb er trotz der grösseren Billigkeit des Natrons in der Technik so gut wie keine Verwendung findet.

Darstellung. Am einfachsten gewinnt man den Natronalaun durch Vermischen der schwefelsauren Thonerde mit der nöthigen Menge Glaubersalz und Concentriren der Lösung soweit, dass beim Erkalten der Natronalaun auskrystallisirt.

Nach Poussier wird reinster Thon (100 Theile) mit Kochsalz (35 Theile) und Wasser (100 Theile) zu einer gleichmässigen Masse vermischt, aus dieser das Wasser verdampft und dann in einem Flammofen calcinirt. Hierauf behandelt man mit Schwefelsäure, erhitzt nochmals in einem Flammofen auf 200—250°, laugt die erkaltete Masse mit Wasser aus und bringt zur Krystallisation.

6. Ammoniakalaun.

Der Ammoniakalaun hat die analoge Zusammensetzung des gewöhnlichen Alauns:

$$Al^2O^3,3SO^3 + NH^4O,SO^3 + 24HO \text{ oder}$$

$$\left.\begin{matrix}(SO^2)^3\\Al^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}SO^2\\(NH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 24H^2O.$$

Seinem äusseren Ansehen nach ist er kaum von dem gewöhnlichen

Alaun zu unterscheiden. Er hat dieselbe Krystallform und beinahe dieselbe Löslichkeit in Wasser und wird desshalb schon vielfach statt des Kalialauns angewendet. Er lässt sich jedoch leicht erkennen, selbst wenn er nur in geringer Menge dem gewöhnlichen Alaun beigemischt ist. Man braucht seine wässrige Lösung nur mit Natronlauge oder mit gebranntem Kalk zu kochen, so entwickelt er den so charakteristischen Geruch nach Ammoniak. Beim Glühen entweicht zuerst das Wasser und schwefelsaures Ammoniak, später Schwefelsäure und es bleibt nur reine Thonerde zurück.

100 Theile Wasser lösen nach Poggiale an krystallisirtem Ammoniakalaun:

bei 0° C.	5,22
„ 10 „	9,16
„ 20 „	13,66
„ 30 „	19,29
„ 50 „	36,51
„ 70 „	71,97
„ 90 „	187,82
„ 100 „	421,90

Die Darstellung des Ammoniakalauns wird ganz in derselben Weise ausgeführt, wie die des gewöhnlichen Alauns. Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak wird in eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde unter Umrühren eingetragen. Es scheidet sich dabei ein Alaunmehl ab, welches durch Umkrystallisiren noch gereinigt und in grosse Krystalle verwandelt wird. Die Gefahr, dass der Ammoniakalaun eisenhaltig wird, ist wegen der etwas grösseren Löslichkeit desselben in Wasser grösser als beim gewöhnlichen Alaun.

Auch aus dem Ammoniakalaun lässt sich durch Zusatz von kohlensaurem Kali oder Ammoniak eine Lösung von neutralem Alaun herstellen, welche beim Kochen Thonerde ausscheidet.

7. Anwendung.

Der Alaun findet hauptsächlich Anwendung in der Färberei und Druckerei als Beizmittel (Mordant) zum Befestigen der Farben. Durch gleichzeitiges Fällen von Berlinerblau mit Thonerde erhält man jene Farbe von jeder beliebigen bis zur hellsten Nüance. Zu gleichem Zweck verwendet man den Alaun als Zusatz bei der Darstellung der Farben für gefärbte Papiere.

Mischt man Alaunlösung zu Farbebrühen, z. B. von Krapp u. a., so erhält man durch Fällen des Gemenges Verbindungen der Thonerde

mit Farbstoffen: die Farblacke. DARCET hat gepulverten Alaun zum Desinficiren von Urin verwendet. Geringe Mengen von Alaun, 2—5 Zehntausendstel, zu trübem Wasser gesetzt, befördern das Klären desselben, indem sich basischer Alaun fällt, welcher beim Absetzen die suspendirten trüben Theile mit niederreisst. Mit Harzseife oder Leim dient der Alaun zum Leimen des Papiers. Als Zusatz zum Leim macht er ihn haltbarer; er verbindet sich mit thierischer Haut, auf die er eine ähnliche Wirkung hat, worauf die Bereitung des alaungaren Leders, die Weissgerberei, beruht; durch Waschen mit Kalkwasser wird aber diese Verbindung zersetzt, so dass sich die thierische Haut wieder in Leim verwandeln lässt. Als Zusatz beim Schmelzen von Unschlitt befördert der Alaun die Abscheidung der Zellensubstanz, er „klärt“ das Fett. In der Medicin dient der Alaun als adstringirendes Mittel, der gebrannte Alaun dient in der Chirurgie zum Zerstören von angeschwollenen schlaffen organischen Geweben.

Der Alaun dient zum Härten des Gypses, zum Färben der Bijouteriewaaren, indem man diese mit einem schmelzenden flüssigen Gemenge erhitzt von 2 Theilen Alaun, 2 Theilen Salpeter, 1 Theil Eisenvitriol und 1 Theil Zinkvitriol mit 3 Theilen Wasser.

Eisenvitriol.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften. 2. Darstellung. 3. Anwendung.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Der Eisenvitriol, auch grüner Vitriol genannt, hat die Zusammensetzung:

$$FeO,SO^3 + 7HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}SO^2\\Fe\end{matrix}\right\}O^2 + 7H^2O,$$

ist also schwefelsaures Eisenoxydul und bildet in reinem Zustand nur schwach bläulichgrün gefärbte Krystalle, die sich in Wasser leicht auflösen. Der gewöhnliche Eisenvitriol des Handels hat von einem mehr oder weniger bedeutenden Gehalt an Eisenoxyd eine dunkelgrüne bis grünbraune Färbung. Er hat einen eisenhaften, adstringirenden Geschmack und oxydirt sich sowohl in festem Zustand, als auch und besonders in seiner wässrigen Lösung zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd.

Für manche Zwecke ist es vortheilhafter, ein ganz reines Oxydulsalz, welches also eine nur schwach bläulichgrüne Farbe hat, anzuwenden und zwar stets, wenn dieses Salz andere Stoffe desoxydiren soll, so bei der Reduction und Auflösung des Indigo's, der „Vitriolküpe". Für andere Zwecke, so für Darstellung mancher Farben, ist ein Oxyd haltendes Salz vorzuziehen, welches dunkler gefärbt ist. Die Fabrikanten färben desshalb den Eisenvitriol zuweilen durch Zusatz von Eichenrinde oder etwas Galläpfel zur Lauge, um dem Käufer die gewünschte Farbe zu liefern.

2. Darstellung.

Zur Darstellung ganz reinen Eisenvitriols löst man Eisen in verdünnter Schwefelsäure in einem solchen Verhältniss auf, dass noch ein Ueberschuss von Eisen sich in der Flüssigkeit befindet, filtrirt rasch ab, macht das Filtrat mit ganz wenig Schwefelsäure schwach sauer und dampft das Ganze zur Krystallisation, wenn sich nicht schon ohne dies in der Kälte Krystalle von Eisenvitriol abscheiden. Den Zusatz

von Schwefelsäure zum Filtrat vor dem Eindampfen giebt man aus dem Grunde, um das durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in geringer Menge sich bildende basisch schwefelsaure Eisenoxyd gelöst zu erhalten. Die Krystalle müssen, wenn sie sich längere Zeit rein erhalten sollen, sehr gut getrocknet werden, jedoch ohne Anwendung von Wärme, weil sie sich dann schon beim Trocknen oxydiren. Am besten wäscht man die auf einem Trichter gesammelten Krystalle des Eisenvitriols mit Alkohol ab. Ein derartiger Eisenvitriol hält sich ungleich viel länger oxydfrei als der gewöhnliche. Es kommt dies jedenfalls daher, dass durch das Waschen mit Alkohol jede Spur von dem darin sehr leicht löslichen basisch schwefelsauren Eisenoxyd von der Oberfläche der Krystalle entfernt wird; ein Eisenvitriolkrystall aber, der von Anfang an ganz frei von Oxydsalz ist, hält sich dauernd, während eine nur geringe Menge von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd Veranlassung zur Bildung grösserer Mengen desselben giebt.

Ein sehr reines, haltbares und zugleich feinvertheiltes schwefelsaures Eisenoxydul erhält man durch Fällen einer concentrirten wässrigen Lösung desselben mit Alkohol, Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol.

Auch im Grossen wird der reinste Eisenvitriol durch Lösen von Eisen in Schwefelsäure dargestellt. Man bedient sich dazu alten Eisens, welches man in verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,150), die sich in einem mit Blei ausgeschlagenen Lösegefäss befindet und erwärmt ist, in solcher Menge einträgt, dass noch ungelöstes Eisen in der neutralen Lösung zurückbleibt. Letztere wird durch Abdampfen so weit concentrirt, dass eine Probe davon nach dem Erkalten eine hinreichende Menge des festen Vitriols ausscheidet. Ist dieser Punkt eingetreten, so lässt man absitzen, zieht die Flüssigkeit von dem Bodensatz ab in grosse Absatzkästen, in welchen nach 24 Stunden vollständige Klärung eingetreten ist, so dass man darin die Lauge in die Krystallisirgefässe abziehen kann. Damit sich die Vitriolkrystalle schöner ausbilden können, hängt man an hölzerne Leisten, die quer über die Krystallisirgefässe gelegt sind, kurze Bindfaden oder Strohhalme, oder stellt auch Holzstäbchen hinein, an welche sich die Krystalle ansetzen. Nach vollendeter Krystallisation wird die Mutterlauge abgezogen, werden die Krystalle herausgenommen, oberflächlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man scheidet die Krystallmasse, welche sich an den Wandungen des Krystallisirgefässes angesetzt haben, von denjenigen, welche inmitten der Lösung entstanden sind. Letztere sind reiner und kommen unter der Benennung Traubenvitriol in den Handel.

Grosse Massen von Eisenvitriol werden aus Eisenkies (Schwefel-

kies) dargestellt, theils als Nebenproduct bei der Alaunfabrication, theils als Nebenproduct von der Schwefelgewinnung aus Eisenkies durch Destillation, theils endlich durch theilweises Rösten und darauf folgendes Verwitternlassen des Eisenkieses.

Indem sich der Eisenkies beim Rösten der Alaunschiefer oder Alaunerze oxydirt, entsteht schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure oder auch schweflige Säure. Beim Auslaugen der gerösteten Masse geht der Eisenvitriol mit in die Lauge und wird entweder vor dem Ausfällen des Alauns oder auch nachher aus der Mutterlauge durch Krystallisation ausgeschieden.

An manchen Orten wird der Schwefel durch Destillation des Schwefelkieses aus Thonretorten gewonnen (S. 132). Dabei zerfällt der Schwefelkies in Einfachschwefeleisen, welches in der Retorte zurückbleibt und in Schwefel, welcher überdestillirt. Der Rückstand, Schwefelbrand oder Abbrand genannt, wird aus den Retorten herausgenommen und auf schwach geneigten Bühnen mit wasserdichtem Boden längere Zeit an der Luft liegen gelassen. Dabei oxydirt sich das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul:

$$FeS + 4O = FeO,SO^3 \text{ oder } FeS + 4O = \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Fe \end{matrix}\right\} O^2.$$

Wird die verwitterte Masse von Zeit zu Zeit ausgelaugt, so löst sich der gebildete Eisenvitriol auf und kann durch Abdampfen der Lauge in Krystallen erhalten werden. An manchen Orten lässt man die verwitterte Masse durch den Regen auslaugen und die Lauge in einem tiefer liegenden grossen Reservoir sich ansammeln, um sie später wie oben weiter zu verarbeiten.

Auch aus Eisenkiesen, die sich in Braunkohlen- und Steinkohlenlagern oft in grossen Massen finden, gewinnt man durch Verwitternlassen an der Luft, Auslaugen und Eindampfen der Lauge Eisenvitriol.

Zu Falun wird Eisenvitriol als Nebenproduct der Gewinnung des Kupfers aus Grubenwassern dargestellt. Aus den kupfervitriolhaltigen Grubenwassern wird das Kupfer mittelst metallischen Eisens ausgefällt. Dadurch entsteht eine Lösung von Eisenvitriol, aus welcher man das feste Salz durch Gradiren auf Dorngradirwerken und Versieden gewinnt.

Auch als Nebenproduct der Darstellung des Schwefelwasserstoffs kann der Eisenvitriol gewonnen werden. Man stellt dieses Gas in manchen Schwefelsäurefabriken zum Ausfällen des Arsens (siehe S. 267) im Grossen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Schwefeleisen dar:

$$FeS + SO^3,HO = FeO,SO^3 + HS \text{ oder}$$

$$FeS + \left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\Fe\end{matrix}\right\}O^2 + H^2S.$$

Die dabei entstehende Lösung enthält den Eisenvitriol, sie wird auf 40⁰ B. eingedampft und durch Erkalten zur Krystallisation gebracht.

Als Nebenproduct der Bereitung der Nordhäuser Säure wird ebenfalls Eisenvitriol gewonnen. Diese Darstellung ist in dem Artikel Schwefelsäure (S. 288) beschrieben.

Aus Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul) kann durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure schwefelsaures Eisenoxydul erhalten werden.

3. Anwendung.

Der Eisenvitriol dient hauptsächlich zum Färben von Geweben, Leder, Holz u. s. w. in Schwarz, Grau, Lila, Braun u. s. w. Diese Farben, sowie die Darstellung der gewöhnlichen Dinte beruht auf einer Verbindung zwischen organischen Stoffen und Eisen. Beim Vermischen von Eisenlösung mit Blutlaugensalzlösung bildet sich bei Zutritt der Luft nach und nach Berlinerblau. Der Eisenvitriol, durch Erhitzen an der Luft in basisch schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, dient zur Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure. Mit Indigo zusammengebracht, wird dieser bei Abschluss der Luft gelöst, indem er in Indigweiss übergeht, welch' letzteres an der Luft wieder blau wird (kalte Vitriolküpe). Eine schwache Lösung dieses Salzes wirkt günstig gegen die Bleichsucht der Pflanzen. — Mit Excrementen zusammengebracht, verwandelt der Eisenvitriol die flüchtigen übelriechenden Stoffe in nicht flüchtige, dient daher zur Desinfection und zugleich zum Zurückhalten für sich flüchtiger Verbindungen (kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium) durch Verwandlung derselben in nicht flüchtige (schwefelsaures Ammoniak), was hinsichtlich der Wirksamkeit der Ammoniakverbindungen bei Verwendung der Excremente für Düngung sehr in Betracht kommt.

Dinte. Beim Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit einer Lösung von Gerbstoff (Abkochung von Galläpfeln, Eichenrinden oder ähnlichen Stoffen) entsteht durch Bildung von fein vertheiltem gerbsaurem Eisenoxyd eine schwarze Flüssigkeit, aus welcher sich sehr allmälig ein feiner schwarzer Niederschlag zu Boden setzt. Setzt man Eisenoxydullösung zu der Lösung des Gerbstoffs, so entsteht die schwarze Färbung erst in dem Maass als Luft zutritt und das Eisenoxydul zu Oxyd oxydirt. Hierauf beruht die Anwendung der Eisensalze zum Schwarzfärben.

Enthält die Flüssigkeit eine schleimige Substanz, arabisches Gummi z. B., so bleibt das gerbsaure Eisenoxyd suspendirt, es setzt sich nicht oder nur schwierig und nur zum Theil ab.

Eine solche schleimige Flüssigkeit mit feinvertheiltem gerbsaurem Eisenoxyd ist unsere gewöhnliche Dinte.

Die Vorschriften zur Darstellung einer solchen sind sehr zahlreich, was die Gewichtsverhältnisse der einzelnen Bestandtheile und die Gerbstoff enthaltende Substanz betrifft. Die beste Dinte liefern die Galläpfel.

Folgende Vorschrift mag als Beispiel dienen:

Gestossene Galläpfel . . .	2	Kilogramm.
Eisenvitriol	1	„
Geraspeltes Blauholz . .	0,15	„
Arabisches Gummi . . .	1,2	„
Flusswasser	22	Liter.
Lavendelöl	30—60	Tropfen.

Zur Darstellung macerirt man die Galläpfel und das Blauholz 24—36 Stunden mit 10—15 Liter Wasser, erhitzt es dann 2 Stunden lang damit bis zum Sieden unter öfterem Zusatz von Wasser, giesst die Abkochung durch ein Tuch und mischt sie mit dem Gummi und Eisenvitriol, von welchen jedes vorher in 2—3 Liter Wasser gelöst ist, darauf lässt man das Ganze 2—3 Tage in einem flachen Gefäss unter öfterem Umrühren an der Luft stehen, um das Eisen möglichst vollständig zu oxydiren, setzt darauf das Lavendelöl zu und füllt die Dinte auf sehr gut zu verschliessende Flaschen.

Die Dinte ist gewöhnlich zuerst blass oder wenigstens nicht dunkel und färbt sich erst beim Trocknen in dem Maasse, als sich Eisenoxydsalz bildet. Wird schon Eisenoxydsalz zur Dinte genommen, so „fliesst“ die Dinte nicht gut.

Man soll eine bessere Dinte erhalten, wenn man 4 Kilogramm Galläpfel mit 22 Liter Wasser übergiesst und unter Umrühren 2 Tage stehen lässt, dann abpresst und die Flüssigkeit im Sommer 2 Monate lang der Luft aussetzt. Hierauf bringt man zu der geschimmelten Masse 2 Kilogramm Eisenvitriol und 1 Kilogramm Gummi in Lösung zu, so dass die Menge der Dinte 22 Liter beträgt (Runge). Diese Dinte enthält gallussaures Eisenoxydul, welches gleich schwarz ist, sich auch nicht absetzt, wozu noch kommt, dass diese Dinte nicht mehr leicht schimmelt.

Die Dinte ist nach dem Trocknen im Wasser unlöslich, aber leicht

löslich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Durch Chlor wird sie leicht zerstört.

Hier mag noch einer sehr wohlfeilen Dinte (nach Runge) gedacht werden, welche die Stahlfedern nicht angreift, gut fliesst und gleich schwarz ist, nicht schimmelt, nach dem Trocknen auf dem Papier, wenn man die Schrift längere Zeit in Wasser legt, keine Ränder bekommt, und durch verdünnte Säuren auch nicht gelöst wird, wie gewöhnliche Dinte. Man kocht 125 Grms. Blauholz mit so viel Wasser, dass man 1000 Grms. Abkochung erhält und setzt nach dem Erkalten 1 Grm. gelbes chromsaures Kali unter Umrühren zu.

Man erhält so eine blauschwarze Flüssigkeit, welche nichts abscheidet, ohne Zusatz von Gummi fliesst und noch den Vorzug hat, dass sie sehr wohlfeil ist.

Die Alizarindinte hat vor der gewöhnlichen Dinte den grossen Vorzug, dass sie sehr leichtflüssig ist, ohne zu fliessen, sowie, dass sie auch nach sehr langer Zeit nichts absetzt. Nach Winternitz digerirt man zu ihrer Bereitung 100 Theile Galläpfel mit 1200 Theilen rohem Holzessig während mehrerer Tage, filtrirt und wäscht mit soviel Holzessig aus, dass das ganze Filtrat 1200 Theilen entspricht. Man löst dann in dieser Flüssigkeit 12 Theile Eisenvitriol und 50 Theile arabisches Gummi und giebt soviel Indigcarmin hinzu, dass das Ganze 1500 Theile beträgt.

Nach Leonhardi werden zur Bereitung von Alizarindinte 42 Theile Galläpfel und 3 Theile Krapp mit soviel Wasser warm ausgezogen, dass 120 Theile Lösung entstehen. Man filtrirt ab und setzt zu dem Filtrat 1 1/5 Theile Indiglösung, 5 1/5 Theile Eisenvitriol und 2 Theile holzessigsaure Eisenlösung. Man kann diese Dinte zur Versendung sogar zur Trockne verdampfen und sie in trocknem Zustande verpacken. 1 Theil dieser letzteren wird dann bei Gebrauch in 6 Theilen Wasser gelöst.

Beim Schreiben erscheint sie zuerst blau, wird aber schon nach sehr kurzer Zeit schwarz.

Die Copirdinten werden meist aus der gewöhnlichen Dinte durch Zusatz von Zucker und einer grösseren Quantität Gummi erzeugt. Sie haben in Folge dessen die Eigenschaft zu kleben, so dass ein auf die damit frisch geschriebene Schrift gelegtes und angepresstes Papier die Schriftzüge annimmt.

Rothe Dinte bereitet man nach Booth durch längeres Kochen von 2 Unzen Brasilienspähnen mit 1/2 Drachme Zinnsalz, 1 Drachme arabischem Gummi in 32 Unzen Wasser. Das Kochen wird so lange

fortgesetzt, bis das Gewicht des Ganzen nur noch 16 Unzen beträgt. Schliesslich wird noch filtrirt.

Eine andere Art rother Dinten wird mittelst Cochenille oder Carmin bereitet.

Blaue Dinte erhält man nach NORMANDY durch Zusammenrühren von 1 Drachme Sauerkleesalz, 3 Drachmen Berlinerblau, 7 Unzen Wasser und 1 Drachme arabischem Gummi. Die blauen Dinten sind fast ausnahmslos mit Berlinerblau gefärbt.

Blutlaugensalz und Berlinerblau.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften des gelben Blutlaugensalzes. 2. Darstellung. 3. Rothes Blutlaugensalz. 4. Berlinerblau. 5. Anwendung.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften des gelben Blutlaugensalzes.

Das gelbe Blutlaugensalz kann als eine Doppelverbindung von Cyankalium mit Eisencyanür aufgefasst werden, wesshalb es häufig auch Kaliumeisencyanür oder Ferrocyankalium genannt wird. In krystallisirter Form hat es die Zusammensetzung:

$$FeC^2N + 2KC^2N + 3HO = FeK^4(CN)^6 + 3H^2O$$

und bildet gelb gefärbte, durchsichtige wohlausgebildete Krystalle des quadratischen Systems, die sich leicht in Wasser auflösen. Bei 100° verliert es langsam sein Krystallwasser und zerfällt dabei zu einem weissen Pulver von wasserfreiem Salz. Beim Glühen zersetzt es sich unter Entweichen von Stickstoff und Zurücklassen von Cyankalium und Stickstoffeisen.

Mit einem Eisenoxydsalz in wässriger Lösung zusammengebracht, entsteht ein dunkelblauer Niederschlag, das Berlinerblau; mit Eisenoxydulsalzen ein bläulichweisser Niederschlag, der an der Luft allmälig ebenfalls in Berlinerblau übergeht. Mit Kupfersalzlösungen giebt die wässrige Lösung des gelben Blutlaugensalzes einen intensiv rothbraunen Niederschlag.

2. Darstellung des gelben Blutlaugensalzes.

Bei der Gewinnung des gelben Blutlaugensalzes im Grossen werden stickstoffhaltige, also thierische organische Stoffe in geschmolzene Potasche eingetragen, das Schmelzproduct mit Wasser ausgelaugt und mit Eisen oder einem Eisensalz in Berührung gebracht. Dabei bildet sich während des Schmelzprozesses aus dem Kalium der Potasche und dem Stickstoff und Kohlenstoff der organischen Substanz Cyankalium, welches nach dem Auslaugen mit Wasser und mit Eisen in Berührung gebracht, sich zu Ferrocyankalium umsetzt:

$$3KC^2N + Fe + HO = (FeC^2N + 2KC^2N) + KO + H \text{ oder}$$
$$6KCN + Fe + 2H^2O = FeK^4(CN)^6 + 2KHO + H^2.$$

Da man die Erfahrung gemacht hat, dass die eisernen Gefässe, in welchen der Schmelzprozess ausgeführt wird, ungemein stark angegriffen werden, setzt man jetzt während des Schmelzens immer feinvertheiltes Eisen zu. Dieses bildet mit dem Schwefelkalium, welches durch Reduction des in der Potasche meist enthaltenen schwefelsauren Kalis entsteht, Schwefelkalium-Schwefeleisen. Letzteres löst sich beim späteren Auslaugen im Wasser auf, wobei sich das Schwefeleisen mit Cyankalium zu Ferrocyankalium und Schwefelkalium umsetzt nach der Gleichung:

$$3KC^2N + FeS = (FeC^2N + 2KC^2N) + KS \text{ oder}$$
$$6KCN + FeS = FeK^4(CN)^6 + K^2S.$$

Auch das bei der Schmelzung entstehende Schwefelcyankalium wird durch das zugesetzte Eisen in Schwefeleisen und Cyankalium umgesetzt. Wollte man kein Eisen zusetzen, so würde das für diese Umsetzungen nöthige Eisen von den Wandungen der eisernen Schmelzgefässe genommen und würden diese zerstört werden.

Eine grosse Calamität für die Blutlaugensalzfabrication ist der grosse Verlust an Stickstoff, welcher bei dem Schmelzprozess eintritt. Höchstens der vierte Theil des in Form von thierischen organischen Stoffen zugesetzten Stickstoffs wird in Form von Blutlaugensalz erhalten, während mindestens $^3/_4$ Theile verloren gehen, zum grössten Theil durch Entweichen gasförmigen Stickstoffs. Geringere Mengen entweichen in Form von Ammoniak.

Als Potasche verwendet man am besten die reinsten Sorten, weil sich sonst in den Mutterlaugen zu grosse Massen fremder Salze ansammeln. Um mit den thierischen Stoffen möglichst wenig Schwefel in die Schmelze zu bringen, ist es von Vortheil, dieselben vorher zu verkohlen. Dabei destillirt letzterer über und eine gereinigte Kohle bleibt zurück. Als stickstoffhaltige organische Stoffe verwendet man alle möglichen thierischen Abfälle: Hornspähne, alte Federn, alte Schuhe u. a. altes Lederzeug, wollene Lumpen, getrocknetes Blut, Klauen, Hufe, Haare, getrocknetes Fleisch von gefallenen Thieren, Schlichtspäne aus Gerbereien etc.

Von diesen thierischen Stoffen muss der Schmelze um so mehr zugesetzt werden, je weniger Stickstoff das betreffende Material enthält; der Werth des letzteren richtet sich desshalb nach seinem Stickstoffgehalt. Nach Karmrodt enthalten:

Horn	15—17	p.C. Stickstoff.
Getrocknetes Blut	15—17	„ „
Wollene Lumpen	10—16	„ „
Scheerwolle	16—17	„ „
Kälberhaar	15—17	„ „
Borsten	9—10	„ „
Federn	17	„ „
Schlichtspäne von Gerbern .	4—5	„ „
Alte Schuhe	6—7	„ „
Hornkohle, je nach der bei der Verkohlung angewandten Temperatur	2—7	„ „
Lumpenkohle	2—7	„ „

Das Eisen wendet man in Form von Bohr- oder Drehspänen, von Eisenfeile u. a. feinvertheilten Eisenabfällen an. Hauptsache dabei ist immer, dass das Eisen feinvertheilt sei, weil sonst die Wandungen des Schmelzgefässes zu sehr angegriffen werden.

Die Schmelzgefässe bestehen aus halbrunden oder ganz flachen starken gusseisernen Schalen, welche so in einen Ofen eingemauert sind, dass sie von oben her durch die Flamme einer daneben befindlichen Rostfeuerung bespült werden. Dabei ist aber vor Allem zu vermeiden, dass Luft in den Schmelzraum dringen kann, weil dadurch einestheils die organische Substanz verbrennt, anderntheils schon gebildetes Cyankalium zu cyansaurem Kali oxydirt wird. Es muss desshalb auch die Verbrennung des Brennmaterials vor Allem so regulirt werden, dass mit der Flamme keine überschüssige Luft mit in den Ofen gelangen kann, dass sie vielmehr noch unverbrannte Kohlenwasserstoffe enthält. Letzteres erreicht man am besten dadurch, dass man aus den Brennmaterialien in einem eigenen Generator zuerst Gase erzeugt und diese vor dem Schmelzraum durch einen sorgfältig zu regulirenden Luftzug mit der nicht vollkommen hinreichenden Menge Luft vermischt.

Um Oxydation der Schmelze zu verhindern, verwandte man früher birnförmige Schmelzgefässe aus Gusseisen, welche so über einer Feuerung lagen, dass die Oeffnung mit der während des Betriebs meist verschlossenen Einfüllungsöffnung der Mauer communicirte, so dass die Schmelze mit den Feuergasen nicht direct oder nur in geringem Masse communiciren konnte.

Zuerst bringt man die Potasche (einige Centner) zum Schmelzen und trägt dann die betreffenden thierischen Stoffe, gemengt mit dem

Eisenzusatz, in die geschmolzene Masse nach und nach ein. Zu Anfang findet eine starke Gasentwicklung statt, es bilden sich blaue Kohlenoxydgasflämmchen, während zu gleicher Zeit die zugesetzte organische Substanz unter Bildung von Cyankalium sich in der Schmelze löst. Ist nach Zusatz der sämmtlichen thierischen Substanz die Masse zum ruhigen Schmelzen gekommen, so wird sie mit eisernen Löffeln herausgeschöpft und zum Erkalten in eiserne Schalen gebracht.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt. Zu dem Ende zerschlägt man sie in faustgrosse Stücke und bringt sie in eiserne Auslaugegefässe. Hier wird sie mit Wasser übergossen und die Lösung durch einströmenden Dampf während eines Tages auf circa 70—80° C. erhitzt und auf 20—25° B. gebracht. Dabei löst sich das Cyankalium und setzt sich mit dem Eisen und den Eisensalzen nach den oben angegebenen Prozessen zu Ferrocyankalium um. Nach dem Klären wird die Lauge abgezogen und auf 32° B. eingedampft, worauf nach dem Erkalten das Blutlaugensalz auskrystallisirt.

In der Mutterlauge bleiben beträchtliche Mengen unzersetzten kohlensauren Kalis zurück. Sie wird desshalb eingedampft und der Rückstand (Blaukali), vermischt mit der Hälfte seines Gewichtes an reinem kohlensaurem Kali, zu einer neuen Schmelzung verwendet. Ausser kohlensaurem Kali enthält das Blaukali noch Schwefelkalium, schwefelsaures Kali, kieselsaures Kali, Chlorkalium und ganz geringe Quantitäten anderer Salze. Da sich diese Verunreinigungen in dem Blaukali mehr und mehr anhäufen, muss es von Zeit zu Zeit ganz beseitigt werden. Häufig verarbeitet man es auch auf unreines Berlinerblau.

Der beim Auslaugen hinterbleibende unlösliche Rückstand wird noch ein- oder zweimal mit frischem Wasser gewaschen; die erhaltenen Lösungen werden zum Auslaugen neuer Quantitäten Schmelze verwendet. Zuletzt bleibt ein Rückstand, die Schwärze, der als werthlos beseitigt werden muss. Da in demselben meist noch über 10 p.C. Kali enthalten sind, findet dadurch ein sehr bedeutender Verlust an Kali statt, dem jetzt noch nicht vorgebeugt werden kann. Im Allgemeinen ist der Verlust an Kali um so geringer, je reiner die thierischen Stoffe sind, welche eingeschmolzen werden.

Havrez empfiehlt den Wollschweiss gleichzeitig auf kohlensaures Kali und Blutlaugensalz zu verarbeiten. Allerdings entsteht beim Einäschern des Wollschweisses ein kohlensaures Kali, welches beträchtliche Mengen Cyankalium enthält, so dass sich eine derartige Potasche zum Mindesten sehr für Blutlaugensalzgewinnung eignen müsste. Auch directe Anwendung des Wollschweisses als stickstoffhaltiger Zusatz ist von Havrez empfohlen.

Das Umkrystallisiren des rohen Blutlaugensalzes wird durch Auflösen desselben in heissem Wasser oder in Mutterlauge einer vorhergehenden Krystallisation und ganz langsames Erkalten bewirkt; letzteres desshalb, um möglichst grosse und klare Krystalle zu erzielen. Zu demselben Zwecke hängt man meist auch Bindfaden in die Krystallisirgefässe, an welchen sich die anschiessenden Krystalle nach allen Seiten regelmässig ausbilden können.

8. Rothes Blutlaugensalz.

Das krystallisirte rothe Blutlaugensalz, auch Gmelin'sches Salz oder Ferridcyankalium genannt, hat die Zusammensetzung:

$$(Fe^2(C^2N)^3 + 3KC^2N) \text{ oder } FeK^3(CN)^6$$

und bildet schöne granatroth gefärbte, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems. Es löst sich in Wasser leicht auf, dagegen fast gar nicht in Alkohol.

Man erhält das rothe Blutlaugensalz, indem man einem Molekül (= 2 alten Aequivalenten) des gelben Blutlaugensalzes mittelst Chlor ein Atom Kalium entzieht. Es verläuft dabei die folgende Reaction:

$$2(FeC^2N + 2KC^2N) + Cl = (Fe^2(C^2N)^3 + 3KC^2N) + KCl \text{ oder}$$
$$FeK^4(CN)^6 + Cl = FeK^3(CN)^6 + KCl.$$

Im Grossen bereitet man zuerst eine heisse Lösung von gelbem Blutlaugensalz in Wasser von 12° B. und leitet darein Chlorgas so lange, bis ein herausgenommener Tropfen zu einem auf einem Porzellanteller befindlichen Tropfen einer oxydulfreien Eisenchloridlösung gebracht, keine Spur eines blauen Niederschlags, sondern nur eine braune Färbung hervorbringt. Ist dieser Punkt eingetreten, so bringt man die Flüssigkeit durch Verdampfen in einem kupfernen Kessel auf 27° B., filtrirt die siedendheisse, durch Kalilauge schwach alkalisch gemachte Lauge durch einen Leinwandbeutel und lässt in kupfernen Krystallisirgefässen erkalten. Dabei schiesst das rothe Blutlaugensalz in Form von schönen, säulenförmigen Krystallen an, das Chlorkalium bleibt in der Mutterlauge. Aus letzterer kann durch Abdampfen eine zweite, unreinere Portion des Ferridcyankaliums gewonnen werden.

Ein im Handel unter der Benennung Blaupulver vorkommendes Präparat wird durch Behandlung von feingepulvertem gelbem Blutlaugensalz mit Chlorgas erhalten. Dasselbe ist ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Chlorkalium. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann daraus leicht reines Ferridcyankalium erhalten werden.

Reichardt empfiehlt Brom statt Chlor zur Umwandlung des gel-

ben in rothes Blutlaugensalz anzuwenden. Dass der Prozess auch mit Brom verläuft, ist wohl keine Frage; ob aber das Brom zu dieser Verwendung im Grossen nicht zu theuer ist, möchte sehr zu bezweifeln sein.

4. Berlinerblau.

Unter Berlinerblau im weiteren Sinne unterscheidet man 3 verschiedene Sorten blauer Farbstoffe, die alle durch Cyaneisen gefärbt sind: Das Pariserblau ist die reinste Cyaneisenverbindung, das Berlinerblau im engeren Sinne ist mit Thonerdehydrat, Stärke und ähnlichen Stoffen vermischtes Cyaneisen, während Mineralblau ein mit grossen Quantitäten Kreide, Schwerspath, Thon, Stärke etc. vermischtes Cyaneisen darstellt. Letzteres ist dadurch mehr oder weniger hell gefärbt.

Ein sehr reines Pariserblau erhält man durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit wässrigem gelbem Blutlaugensalz. Dabei verläuft der folgende Prozess:

$$3(FeC^2N + 2KC^2N) + 2Fe^2O^3,3NO^5 = [3FeC^2N + 2Fe^2(C^2N)^3] + 6KO,NO^5$$

$$\text{oder } 3FeK^4(CN)^6 + 2\left.\begin{matrix}Fe^2\\(NO^3)^6\end{matrix}\right\}O^6 = [4Fe(CN)^3,3Fe(CN)^2] + 12\left.\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Der erhaltene Niederschlag wird mehrmals mit Wasser durch Decantation gewaschen und dann zum Abtropfen auf einen Leinwandbeutel gebracht. Er wird hierauf langsam soweit getrocknet, dass er sich leicht formen lässt, dann in viereckige Stücke zerschnitten oder in Formen gepresst und zuletzt an der Luft getrocknet.

Gewöhnliches Berlinerblau wird dargestellt durch Vermischen der Lösungen von Blutlaugensalz und Eisenvitriol, wobei letzterer überschüssig sein muss. Es entsteht zuerst ein bläulichweisser Niederschlag von Ferrocyaneisenkalium, welchen man jedoch durch Behandlung mit Salzsäure und Chlorkalk in das dunkelblaue Eisencyanürcyanid des Berlinerblau's überführt.

Da man für gewöhnliches Berlinerblau meist ganz rohes Blutlaugensalz verwendet, welches noch beträchtliche Mengen kohlensaures Kali enthält, setzt man zur Neutralisation des letzteren dem Eisenvitriol Alaun zu. Es entsteht dadurch schwefelsaures Kali und Thonerdehydrat, welch' letzteres sich dem Berlinerblau-Niederschlag beimischt. Soll, wie gewöhnlich, die Thonerde dem Berlinerblau beigemischt bleiben, so darf nicht mit Salzsäure und Chlorkalk oxydirt werden, weil sie dabei wieder gelöst würde. In diesem Fall lässt man die Oxydation durch Stehen an der Luft vor sich gehen, wobei der

Sauerstoff der letzteren die Umwandlung des Ferrocyaneisenkaliums zu Eisencyanürcyanid bewirkt.

Das Mineralblau wird durch Vermischen des Berlinerblau's mit den oben angeführten fremdem Stoffen erhalten. Dabei wird zur Herstellung des Berlinerblau's die ganz rohe Lauge aus den Blutlaugensalzfabriken verwendet.

TURNBULL's Blau ist ebenfalls ein Eisencyanürcyanid, jedoch von anderer Zusammensetzung wie das Berlinerblau. Es geht dies schon aus folgender Bildungsgleichung des Farbstoffs bei der Einwirkung gelösten Ferridcyankaliums auf eine beliebige Eisenoxydulsalzlösung hervor:

$$[Fe^2(C^2N)^3 + 3KC^2N] + 3FeO,SO^3 = [Fe^2(C^2N)^3,3FeC^2N] + 3KO,SO^3 \text{ oder}$$

$$2(Fe(CN)^3 + 3KCN) + 3\left.\begin{matrix}SO^2\\ Fe\end{matrix}\right\}O^2 = [2Fe(CN)^3,3Fe(CN)^2] + 3\left.\begin{matrix}SO^2\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Lösliches Berlinerblau erhält man nach BRÜCKE am besten nach folgender Methode. Man vermischt die Lösung von 1 Theil Eisenchlorid in 10 Theilen Wasser mit dem doppelten Volumen einer gesättigten Glaubersalzlösung und vermengt das Ganze mit dem gleichen Volumen eines Gemisches einer Blutlaugensalzlösung, welche im Liter 217 Grms. Salz enthält, mit dem doppelten Volumen gesättigter Glaubersalzlösung. Der Niederschlag wird so lange durch Decantation mit destillirtem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser gefärbt wird. Der hierauf bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Rückstand löst sich in Wasser zu einer dunkelblauen Lösung.

Nach REINDEL löst man zur Darstellung löslichen Berlinerblau's 1 Theil Eisendraht in Königswasser, setzt die wässrige Lösung von 7,5 Theilen von Blutlaugensalz und etwas Weingeist zu, wäscht den Niederschlag auf einem Filter mit wenig Wasser und trocknet ihn an der Luft. Durch Erhitzen auf 100° wird er unlöslich.

5. Anwendung.

Gelbes und rothes Blutlaugensalz werden fast ausschliesslich in der Färberei zur Herstellung blauer Farben verwendet, entweder indem man wie beim Zeugdruck das Berlinerblau durch Bedrucken mit Blutlaugensalz und Eisenvitriol auf der Faser herstellt, oder indem man den blauen Farbstoff zuerst als solchen darstellt. In fertigem Zustand benützt man das Berlinerblau hauptsächlich als blaufärbenden Zusatz zu Wasser- und Oelfarben.

Beträchtliche Mengen gelbes Blutlaugensalz werden auch zur Gewinnung des Cyankaliums nach dem LIEBIG'schen Verfahren verwendet. Dabei werden 8 Theile entwässerten Blutlaugensalzes mit 3

Theilen gereinigter Potasche in einem hessischen Tiegel so lange zusammengeschmolzen, bis eine herausgenommene Probe der Schmelze zu einer weissen Masse erstarrt. Man lässt, wenn dieser Punkt eingetreten ist, kurze Zeit absetzen, und giesst die noch flüssige Masse von dem Bodensatz vorsichtig ab. Dieses „Liebig'sche Cyankalium" enthält immer kohlensaures und cyansaures Kali beigemischt.

Ultramarin.

1. Geschichtliches. 2. Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften. 3. Prüfung. 4. Darstellung. 5. Anwendung.

1. Geschichtliches.

Nach KOPP ist es wahrscheinlich, dass das Ultramarin oder der Lazurstein dasselbe Mineral war, das von den Alten Sapphir genannt wurde. Das Wort Lazur soll aus dem Persischen stammen und blaue Farbe bedeuten; sicher ist, dass der Ausdruck Lazur schon im 6. Jahrhundert von dem Griechen LEONTIUS als Bezeichnung einer blauen Farbe gebraucht wurde, und von da ab findet sich diese Bezeichnung häufig wieder. Die Bereitung einer blauen Farbe aus dem Lazurstein wurde zuerst im 11. Jahrhundert beschrieben. Ultramarin wurde die Farbe erst später benannt, zu einer Zeit, da sie noch von „jenseits des Meeres" geholt wurde.

Die ersten Nachahmungen des Ultramarins bestanden in der Anfertigung blauer Glasflüsse. Diese liessen jedoch namentlich in Bezug auf Intensität der Farbe viel zu wünschen übrig. Lange Zeit war man allgemein der Ansicht, die Färbung des natürlichen Ultramarins rühre von einem Kupfergehalt her, eine Ansicht, die von MARGGRAF widerlegt wurde.

Die Darstellung künstlichen Ultramarins lernte man erst zu Anfang dieses Jahrhunderts durch die Entdeckungen GMELIN,s in Deutschland und GUIMET's in Frankreich kennen. Es schwebt über den Punkt der Priorität der Entdeckung künstlichen Ultramarins noch eine Streitfrage zwischen den deutschen und französischen Chemikern. Sicher ist jedoch, dass GMELIN seine Entdeckung der Bereitung künstlichen Ultramarins schon 1827 GAY-LUSAC mittheilte, von diesem aber zur völligen Geheimhaltung seiner Entdeckung veranlasst wurde. Im Jahr 1828 theilte GAY-LUSAC der Academie die neue Entdeckung GUIMET's der Bereitung künstlichen Ultramarins mit. Die Entdeckung GMELIN's „hielt er geheim".

2. Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das Ultramarin findet sich fertig gebildet in der Natur als Lasurstein in verschiedenen Gegenden Asiens (China, Thibet, Sibirien etc.) und dieses Mineral ist es, welches in früheren Zeiten durch mechanische

Zerkleinerung in Ultramarinpulver verwandelt und in den Handel gebracht wurde.

Die Zusammensetzung des natürlichen Ultramarins ergiebt sich aus folgender Analyse von Varrentrapp:

Kieselsäure	45,50
Schwefelsäure . . .	5,89
Thonerde	31,76
Natron	9,09
Kalk	3,52
Eisenoxyd	0,86
Schwefel	0,95
Chlor	0,42
Wasser	0,12.

Das Vorkommen dieses Minerals gehört zu den seltensten und hatte desshalb das daraus bereitete Ultramarin in früheren Zeiten, als man die Darstellung des künstlichen Ultramarins noch nicht kannte, einen sehr hohen Werth.

Bei dem künstlichen Ultramarin hat man zwischen blauem und grünem Ultramarin zu unterscheiden. Letzteres kann in das erstere umgewandelt werden und bildet gewöhnlich nur ein Zwischenproduct zur Darstellung des Ultramarinblau's.

Die folgende Zusammenstellung enthält Analysen verschiedener Sorten von Ultramarinblau. I Meissner Ultramarin (analysirt von R. Wagner); II Nürnberger Ultramarin (Elsner); III dasselbe (Gentele); IV und V Blaues Ultramarin (von Bräunlein analysirt); VI von Wilkens analysirt.

	I	II	III	IV	V	VI
Kieselsäure . . .	44,70	39,9	36,91	40,91	36,59	39,39
Thonerde	25,62	30,0	29,17	24,19	25,05	26,40
Eisenoxyd . . .	0,53	0,9	1,01	0,50	0,91	—
Natron	21,65	25,5	21,25	16,28	17,20	21,52
Natrium	—	—	—	3,17	3,19	—
a. Schwefel* . .	7,24	4,6	5,90	2,20	2,22	12,69
b. Schwefel . . .			—	8,45	8,68	
Schwefelwasserstoff	—	—	0,93	—	—	—
Schwefelsäure . .	3,62	0,4	2,52	1,31	1,99	—
Kalk	0,17	—	0,60	0,82	1.02	—
Thon	—	—	—	1,46	2,81	—

* a Schwefel ist derjenige, welcher sich beim Uebergiessen des Ultramarins mit Schwefelsäure als Schwefelwasserstoff, b Schwefel derjenige, der sich dabei als Schwefelmilch ausscheidet.

Das grüne Ultramarin hat nach den Analysen von BREUNLIN (I) und GENTELE (II) die folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kieselsäure	38,39	37,82
Thonerde	27,38	29,39
Eisenoxyd	0,63	1,40
Natron	16,93	25,31
Natrium	5,29	—
a. Schwefel *	3,68	3,00
b. Schwefel	3,49	3,64
Schwefelsäure . . .	0,52	0,59
Kalk	0,83	1,13
Thon	1,70	—

Ueber die Art und Weise, wie die verschiedenen Stoffe des Ultramarins miteinander verbunden sind, mit anderen Worten, über die Constitution des Ultramarins herrschen augenblicklich noch die verschiedensten Ansichten. Und es ist in der That auch schwer, sich aus den vorliegenden Thatsachen eine nach allen Seiten stichhaltige Ansicht zu bilden; dieselben lassen vielmehr den verschiedenartigsten Deutungen einstweilen noch einen weiten Spielraum.

BREUNLIN und BÖCKMANN betrachten das blaue Ultramarin als bestehend aus den Silicaten des Natrons und der Thonerde mit Fünffach-Schwefelnatrium

$$[2(2NaO,SiO^3 + 2Al^2O^3,Sio^3) + NaS^5],$$

während WILKENS kieselsaure Thonerde, unterschwefligsaures Natron und Einfach-Schwefelnatrium darin annimmt

$$[2(Al^2O^3,SiO^3) + Al^2O^3,3SiO^3 + NaO,S^2O^2 + 3NaS].$$

Er bringt diese Zusammensetzung in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Ultramarins gegen Salzsäure, wobei auf ein Aequivalent Schwefelwasserstoff (= $^1/_2$ Molekül) 4 Aequivalente Schwefel (= 2 Moleküle) ausgeschieden werden nach der Gleichung:

$$NaO,S^2O^2 + 3NaS + 4HCl = 4NaCl + 3HO + HS + 4S \text{ oder}$$
$$Na^2S^2O^3 + 3Na^2S + 8HCl = 8NaCl + 3H^2O + H^2S + 4S.$$

Nach W. STEIN ist das Ultramarin zu betrachten als ein nach stoechiometrischen Verhältnissen bestehendes mechanisches Gemenge von

* a Schwefel ist derjenige, welcher sich beim Uebergiessen des Ultramarins mit Salzsäure als Schwefelwasserstoff, b Schwefel derjenige, der sich dabei als Schwefelmilch ausscheidet.

im Wesentlichen Schwefelaluminium und kieselsaurem Natron, welch' letzteres das erstere umhüllt und vor der Einwirkung der Luft schützt.

Die blaue Farbe des Ultramarins ist nach demselben Chemiker nur bedingt durch das optische Verhalten der Mischungsbestandtheile. Wie bei der innigen Vermischung der verschiedensten schwarzen Körper mit einer weisslich trüben Grundmasse (Milch mit feinem Lampenruss, schwarzes Papier hinter einer weisslich trüben Glasscheibe etc.) Blau entsteht, so wird nach STEIN das Blau des Ultramarins durch moleculare Vertheilung des schwarzen Schwefelaluminiums in einer weissen Grundmasse hervorgerufen. Letztere besteht im Wesentlichen aus kieselsaurem Natron, vermischt mit geringen Quantitäten schwefelsauren und schwefligsauren Natrons, etwas unzersetztem Thon und Kalksalzen.

Dass kein unterschwefligsaures Natron im Ultramarin enthalten ist, wird von STEIN durch Kochen des Ultramarinblau's mit schwefelsaurem Kupferoxyd nachgewiesen. Enthielte dasselbe unterschwefligsaures Natron, so müssten Schwefelkupfer und schweflige Säure gebildet werden; es entsteht wohl Schwefelkupfer, jedoch keine schweflige Säure.

Die Abwesenheit von Polysulfureten wird dadurch erwiesen, dass sich aus dem bei der Einwirkung von schwefelsaurem Kupferoxyd auf das Ultramarin gefallenen Schwefelkupfer mittelst Schwefelkohlenstoff kein Schwefel extrahiren lässt, während bei der Einwirkung von Polysulfureten auf schwefelsaures Kupferoxyd mit dem Schwefelkupfer Schwefel gefällt wird, der sich mit Schwefelkohlenstoff aus dem Niederschlag ausziehen lässt.

Auch Einfach-Schwefelnatrium kann nach STEIN nicht vorhanden sein, weil beim Schmelzen des Schwefelnatriums mit Natronsilicat letzteres gelb gefärbt wird, was beim blauen Ultramarin nicht angenommen werden darf.

Das reinste Ultramarin ist ein schön blaues, äusserst feines Pulver, das in Wasser unlöslich ist. Schon durch ganz verdünnte Säuren wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt und entfärbt. Sauer reagirende Salze, wie z. B. Alaun, wirken ebenso wie verdünnte Säuren.

Das grüne Ultramarin kommt ebenfalls in feiner Pulverform im Handel vor. Es ist eine Farbe von untergeordneter Bedeutung und nicht hervorragender Schönheit.

8. Prüfung.

Die Prüfung des Ultramarins bezieht sich hauptsächlich auf seine Färbekraft, d. h. auf die Menge von Ultramarin, welche man braucht, um eine bestimmte Farbennuance hervorzubringen. Beim Vergleichen dieser Mengen zeigt es sich, dass bei Anwendung verschiedener Ultramarinsorten zur Herstellung ein und derselben Nuance von Blau sehr verschiedene Quantitäten nothwendig sind. Je weniger man dabei verhältnissmässig braucht, desto stärker ist die Färbekraft und desto besser und werthvoller ist das Ultramarin.

Nach Barreswil wägt man von zwei Ultramarinsorten, die miteinander verglichen werden sollen, je eine Portion (0,5—1 Grm.) in einem Uhrglas genau ab, bringt in zwei Porzellanreibschalen je 20 Grms. gefällten schwefelsauren Baryt, giebt hierauf von der einen abgewogenen Quantität des Ultramarins einen Theil zu dem schwefelsauren Baryt in die erste Reibschale und zerreibt damit zu einem vollkommen gleichmässigen Gemisch. Alsdann giebt man von der zweiten abgewogenen Portion des anderen Ultramarins unter fortwährendem Reiben soviel zu der zweiten Portion des schwefelsauren Baryts bis dieser genau die Nuance des ersten hat. Durch Zurückwägen der Uhrgläschen erfährt man das Gewicht, welches man von den beiden zu vergleichenden Ultramarinsorten zur Erzeugung ein und derselben Nuance verbraucht hat. Die Färbekraft steht im umgekehrten Verhältniss zu diesen Gewichten, d. h. je mehr verbraucht wurde, desto geringer die Färbekraft.

Die Bernheim'sche Ultramarinprobe besteht darin, dass man das Quantum einer verdünnten Schwefelsäure von bestimmter Concentration ermittelt, welches zur Zersetzung, resp. Entfärbung einer bestimmten Menge des zu untersuchenden Ultramarins nothwendig ist. Es werden dabei 30 Grms. Schwefelsäure mit 300 Grms. Wasser verdünnt, zwei gleiche Portionen ($^1/_3$—$^2/_3$ Grms.) der zu untersuchenden Ultramarinsorten abgewogen, jede Probe in ein Kölbchen gebracht und dazu unter Umschütteln so lange von der verdünnten Schwefelsäure zugetröpfelt, bis keine blauen Punkte mehr zu bemerken sind. Die verbrauchte Menge der Säure steht dann im directen Verhältniss zur Färbekraft, d. h. je mehr Säure zur Entfärbung verbraucht wurde, desto stärker ist die färbende Kraft des betreffenden Ultramarins.

Ein gutes Ultramarin muss so fein vertheilt sein, dass es ein fast unfühlbares Pulver bildet, im Wasser muss es zu einem feinen Schlamm zerfallen und beim Umrühren lange Zeit darin suspendirt bleiben. Wenn man das trockene Pulver mit dem Finger auf Papier auseinander

streicht, so muss es einen langen, völlig deckenden Streifen mit glatter Oberfläche bilden.

Von Bedeutung für den Werth des Ultramarins ist ferner der Bedarf an Bindemittel, welcher zur Fixirung desselben auf Papier etc. nothwendig ist; denn da die Farbenschönheit des Ultramarins durch Anwendung grösserer Mengen Bindemittel verliert, ist dasselbe um so werthvoller, je weniger Bindemittel es zu seiner Fixirung braucht.

Sehr wesentlich ist endlich die Alaunbeständigkeit des Ultramarins. Wie schon weiter oben erwähnt, wird das Ultramarin nicht blos von Säuren, sondern schon von sauer reagirenden Salzen angegriffen und damit seine Farbe zerstört. Da nun häufig, z. B. beim Bläuen des Papiers, Alaun als Bindemittel angewendet wird, ist die grössere oder geringere Widerstandsfähigkeit des Ultramarins gegen Alaun von Wichtigkeit. Man kann das Ultramarin durch Zusatz grösserer Mengen von Kieselsäure bei seiner Bereitung „alaunfest“ machen.

4. Darstellung.

Es ist für die Güte des Productes von höchster Bedeutung, dass die Rohmaterialien zur Darstellung des Ultramarins in möglichst reiner Form zur Anwendung gebracht werden. Dieselben bestehen in Thon, Glaubersalz oder Soda, Schwefel und Kohle.

Als Thon für Ultramarinfabrication eignet sich sehr gut der Kaolin oder Porzellanthon. Enthält der Thon Sand, so muss er von diesem durch Schlemmen befreit werden. Vor seiner Zerkleinerung wird er, um ihn bröcklich zu machen, geglüht, hierauf zu einem feinen Pulver zermahlen. Durch Sieben des Mehls erhält man ein staubartiges Pulver. Thon, welcher mehr als 1 p.C. Eisenoxyd und grössere Mengen Kalk und Magnesia enthält, eignet sich nicht zur Ultramarinbereitung.

Das Glaubersalz wird nur in calcinirtem Zustand angewendet, in welcher Form es im Handel hinreichend rein zu haben ist. Eine Hauptbedingung ist die Abwesenheit freier Säure, auch soll es kein Kochsalz, kein Eisenoxyd und kein schwefelsaures Bleioxyd enthalten. Es wird durch Quetschen zwischen Walzen und Sieben in ein staubfeines Pulver verwandelt.

An die Soda, welche häufig statt und mit Glaubersalz zur Ultramarinbereitung verwendet wird, werden dieselben Anforderungen gestellt, wie an das Glaubersalz. Auch die Soda wird nur calcinirt und als staubfeines Pulver verwendet.

Als Schwefel verwendet man Stangenschwefel, der gemahlen und gesiebt wird.

Die Kohle wird gewöhnlich in Form einer weichen Holzkohle, seltener als aschenarme Steinkohle zur Anwendung gebracht. Die Zerkleinerung geschieht durch Quetschen zwischen Walzen und darauf folgendes Mahlen der mit Wasser gemischten Kohle in eigenen Mühlen. Der feine Kohlenschlamm wird getrocknet und gesiebt. In manchen Fabriken werden Colophonium und andere harzartige Zusätze gegeben.

Ebenso wie die Reinheit der Materialien ist die innige Vermischung derselben von grosser Bedeutung für die Güte des Productes. Die Mischung der Materialien geschieht durch öfteres Durchschaufeln und Sieben des Satzes. Auch Trommeln mit Kugeln, wie sie zum Pulvern des Pulversatzes (S. 544) verwendet werden, sind zum Zerkleinern und Mischen des Ultramarinsatzes in Anwendung.

Nach R. Wagner können als Norm für die Zusammensetzung des Satzes folgende Quantitäten angenommen werden:

	I	II
Porzellanthon (wasserfrei) . .	100	100
Calcinirtes Glaubersalz . . .	83—100	41
Calcinirte Soda	—	41
Kohle	17	17
Schwefel	—	13

Im Allgemeinen schwankt die Zusammensetzung des Satzes in den verschiedenen Fabriken bedeutend. Soll ein dunkles Blau erzielt werden, so nimmt man nur Glaubersalz; Soda liefert ein helleres, schöneres Ultramarin von grösserer Deckkraft. 100 Theile Soda vertreten im Ultramarinsatz circa 80 Theile Glaubersalz.

Nicht selten wird theilweise Schwefelnatrium statt Glaubersalz oder Soda zugesetzt. Dasselbe resultirt als Nebenproduct bei der Ultramarinfabrication. 60 Theile davon vertreten 100 Theile schwefelsaures Natron.

Das Glühen der Satzes wird gewöhnlich in Tiegeln ausgeführt. Letztere sind aus Chamotte angefertigt, haben 1—1 1/2 Fuss Höhe und circa 1/2 Fuss Weite. Der feingemahlene und innigst gemischte Satz wird in die Tiegel fest eingestampft, und letztere werden dann mit einem Deckel bedeckt in den Glühofen gesetzt. Der Glühofen hat meist muffelartige Form und ist häufig so eingerichtet, dass die Feuergase zuerst unter seiner Sohle, dann durch denselben hindurch ziehen. Die Erhitzung der Tiegel wird bis zur Hellrothgluth oder anfangenden Weissgluth getrieben und bis zu einem halben Tag fortgesetzt. Nach

hinreichendem Glühen lässt man die Tiegel im Ofen erkalten und nimmt sie dann heraus. Es ist wesentlich, dass man während des Glühens den Zutritt grösserer Mengen atmosphärischer Luft verhindert.

Der gesinterte Tiegelinhalt wird zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt, event. auch geschlämmt. Er bildet dann das Ultramaringrün, welches entweder als solches in den Handel gebracht oder in Ultramarinblau umgewandelt wird. Die Zusammensetzung des Ultramaringrüns ist weiter oben (S. 705) angegeben.

Blaubrennen des Ultramaringrüns. Das Blaubrennen besteht in einem Röstprozess, welcher entweder mit oder ohne Zusatz von Schwefel ausgeführt wird. Dabei wird ein Theil des Natriums herausgenommen und bei der darauf folgenden Operation des Waschens mit Wasser als schwefelsaures Natron entfernt.

Man bedient sich zum Blaubrennen entweder der Retorten oder der Herdöfen, welche jedoch so eingerichtet sein müssen, dass ohne viel Luftzutritt die Masse umgerührt werden kann, auch keine Feuergase in dieselben gelangen können. Nachdem das Ultramaringrün in der Retorte oder auf dem Herde bis gegen die Rothgluth erhitzt ist, wird Schwefel eingetragen und die ganze Masse damit gut umgerührt, nachdem die erste Portion Schwefel abgebrannt ist, wird eine zweite zugegeben und diese Operation so oft wiederholt, bis eine herausgenommene Probe das richtige Blau zeigt.

Es folgt nun das Auslaugen der beim Blaubrennen löslich gewordenen Bestandtheile, wesentlich schwefelsaures Natron, welches als Nebenproduct gewonnen werden kann. Die ausgewaschene Masse wird zwischen Mühlsteinen, auf sogenannten Nassmühlen gemahlen und darauf durch Schlemmen in Ultramarin von verschiedener Feinheit gesondert. Nach einiger Zeit hat sich das Ultramarin gesetzt, es wird dann zuerst in Thonkästen oder durch Auspressen in leinenen Säcken oberflächlich, später in eigenen Trockenstuben vollständig getrocknet, zerstossen und gesiebt.

Wird nur Soda zum Ultramarinsatz genommen, so glüht man meist grössere Massen desselben in Thonkästen oder bringt ihn in Form eines grossen Blockes, der mit feuerfesten Steinen bedeckt wird, direct auf die Sohle eines Flammofens, unter dessen Sohle die Feuergase, ehe sie in den Ofen treten, hindurchgehen. Man schliesst, nachdem die Masse fertig gebrannt ist, den Ofen und lässt erkalten.

Durch das langsame Erkalten der grossen Masse verläuft schon ein Röstprozess, wobei das Ultramarin theilweise blau gebrannt wird.

Neuerdings werden die Mengenverhältnisse bei der Bereitung des Ultramarins aus Soda so gewählt und wird die Erhitzung bei dem

oben beschriebenen Verfahren so weit getrieben, dass direct fertiges Ultramarin erhalten wird.

5. Anwendung.

Das Ultramarin ist nächst dem Indigo jetzt unstreitig die am meisten angewendete blaue Farbe. Es dient zum Tünchen von Kalkwänden, zum Bemalen von Gyps-, Cement- und Stuccaturarbeit, zur Herstellung von Tapeten und Buntpapier, in der Cattundruckerei, und zum Bedrucken von Seide und Leinwand. Da es nicht direct haftet, so muss es immer vermittelst eines Bindemittels aufgetragen werden. Als solches dient bei Anstrichen, sowie zum Bedrucken von Papier der Leim; in der Cattundruckerei das Albumin.

Beträchtliche Mengen von Ultramarin werden zum sogenannten „Blauen“ von solchen Stoffen verwendet, die einen Stich in's Gelbe oder Bräunliche besitzen, die aber schön weiss aussehen sollen. Auf diese Weise werden Leinwand, Stärke, Zucker, Papiermasse, Stearin und Paraffin geblaut.

Chlorbarium.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften. 2. Darstellung. 3. Anwendung.

1. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das krystallisirte Chlorbarium hat die Zusammensetzung

$$BaCl + 2HO \text{ oder } BaCl^2 + 2H^2O.$$

Es bildet wasserhelle Tafeln des rhombischen Systems, es löst sich in kaltem und heissem Wasser, dagegen fast gar nicht in Salzsäure auf, in letzterer um so weniger, je concentrirter sie ist.

Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und geht in wasserfreies Chlorbarium über, eine weisse pulverförmige Masse, die beim stärkeren Glühen schmilzt.

2. Darstellung.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung des Chlorbariums dient entweder der Witherit oder der Schwerspath.

Chlorbarium aus Witherit. Der Witherit,

$$BaO,CO^2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} CO \\ Ba \end{matrix}\right\} O^2,$$

ist ein Mineral, welches sich leider in nicht sehr grosser Menge in der Natur findet. Derselbe wird zur Umwandlung in Chlorbarium in Salzsäure gelöst, wobei die Kohlensäure entweicht und als Nebenproduct Anwendung finden kann, während in der Flüssigkeit Chlorbarium gelöst bleibt, das man durch Abdampfen zur Krystallisation bringt.

Chlorbarium wird als Nebenproduct der Sulfatfabrication bei der Sodabereitung gewonnen, wenn man die aus dem Sulfatofen entweichende Salzsäure zur vollständigen Absorption schliesslich durch Flaschen leitet, in welchen sich in Wasser suspendirter Witherit befindet (siehe S. 443).

Chlorbarium aus Schwerspath. Die Bereitung des Chlorbariums aus dem Schwerspath

$$BaO,SO^3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} SO^2 \\ Ba \end{matrix}\right\} O^2$$

ist desshalb weit wichtiger als die aus Witherit, weil sich jenes Mineral in ungleich grösserer Menge in der Natur vorfindet, als der Witherit. Die Darstellung aus Schwerspath bietet jedoch ungleich grössere Schwierigkeiten als die aus Witherit.

Als der Verbrauch an Chlorbarium noch unbedeutend war, stellte man das Salz durch Glühen von Schwerspathpulver mit Kohle, Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser und Zersetzen der Lauge mit Salzsäure dar. Durch das Glühen des Schwerspaths mit Kohle wird dieser zu Schwefelbarium reducirt:

$$BaO,SO^3 + 4C = BaS + 4CO \text{ oder}$$

$$\left.\begin{matrix}S\!\!\!-\!O^2\\ B\!\!\!-\!a\end{matrix}\right\}O\!\!\!-^2 + 4C\!\!\!- = B\!\!\!-aS + 4C\!\!\!-O\!\!\!-.$$

Indem man die geglühte Masse mit Wasser auslaugt, löst sich das Schwefelbarium und setzt sich beim Zusammentreffen mit Salzsäure in Chlorbarium und Schwefelwasserstoff um. Dabei entweichen jedoch grosse Massen von Schwefelwasserstoff, die der Anwendung dieser Methode hinderlich sind.

Bei der practischen Ausführung dieses Verfahrens mischt man der Kohle und dem Schwerspathpulver, um möglichst innige Berührung herbeizuführen, einen aus Leinölkuchen und Wasser bereiteten Teig bei und zerknetet das Ganze zu einer plastischen Masse, die man in 3 Zoll lange und 1 Zoll dicke Cylinderchen formt. Diese Cylinderchen werden in einem Windofen mit Kohlen geschichtet zu heftigem Glühen erhitzt, jedoch so, dass keine Luft zutreten kann. Wollte man sie in verschlossenen Tiegeln erhitzen, so würde zu viel Brennmaterial verbraucht. Da nach dem Auslaugen und Zersetzen der Lauge mit roher Salzsäure viel Eisen in der Lösung ist, wird dieselbe mit soviel Schwefelbarium versetzt, dass gerade schwach alkalische Reaction eintritt, wodurch das Eisen als Schwefeleisen gefällt wird. Man lässt von dem Niederschlag klar absitzen, zieht die Lösung ab und verdampft zur Krystallisation.

Leichter gelingt die Aufschliessung des schwefelsauren Baryts nach dem Verfahren von Kuhlmann. Dabei lässt man auf ein inniges Gemisch von Steinkohle und Schwerspath, welches sich in der hinteren Abtheilung des Herdes eines zweitheiligen Flammofens befindet, unter Umrühren so viel Manganchlorürlösung (Nebenproduct von der Chlorbereitung, siehe S. 306, dessen freie Säure durch Kalk abgestumpft wurde) fliessen, dass nach dem Verdampfen des Wassers eine steifteigige Masse entsteht. Diese bringt man dann in die vordere, der Feuerung zunächst liegende Abtheilung des Flammofens und erhitzt

sie hier 1 Stunde lang zum Rothglühen. Die halbflüssige Masse wird dann herausgezogen, einige Tage zur Verwitterung an der Luft liegen gelassen, ausgelaugt und die Lauge zur Krystallisation gebracht. Enthält die Lauge einen Ueberschuss von Schwefelbarium, so wird dieses mit Manganchlorür, und umgekehrt ein Ueberschuss von Manganchlorür vor dem Krystallisiren mit Schwefelbarium neutralisirt.

Der Prozess bei diesem Verfahren ist zunächst derselbe wie bei dem zuerst beschriebenen älteren Verfahren, der schwefelsaure Baryt wird durch die Kohle zu Schwefelbarium reducirt, dieses setzt sich aber in einer zweiten Phase mit dem Manganchlorür zu Schwefelmangan und Chlorbarium um. Gegenwart von Eisenchlorid schadet hiebei nichts, da es sich ganz analog dem Manganchlorür verhält.

Der Reductionsprozess verläuft bei diesem Verfahren aus dem Grunde viel leichter, weil die Masse schmilzt und dabei innigere Berührung eintritt. Auch hat die Methode den Vortheil, dass man in einem Flammofen erhitzen kann.

Nach dem Patent von Godin erhitzt man ein Gemisch von Kohle, Schwerspath, Chlorcalcium und Kalkstein in einem Flammofen, laugt die Masse mit Wasser aus und verdampft zur Krystallisation, wobei man ebenfalls sofort Chlorbarium erhält. Das sich dabei bildende Schwefelcalcium bleibt in dem unlöslichen Rückstand.

Asselin und Wagner schlagen Glühen von Schwerspath, Kohle und Tachhydrit

$$(CaCl + 2MgCl) \text{ oder } (CaCl^2 + 2MgCl^2)$$

vor, wobei der Tachhydrit in gelöster Form mit der Kohle und dem Schwerspath gemischt, das Ganze zur Trockne gebracht und geglüht werden soll.

8. Anwendung.

Die Anwendung des Chlorbariums hat in neuerer Zeit ungemein zugenommen, namentlich in Folge seiner Verwendung zum Enthärten des Wassers, welches zur Speisung von Dampfkesseln dienen soll. Hiezu eignen sich gypshaltige Wasser aus dem Grunde nicht, weil sie einen äusserst harten Kesselstein bilden. Da wo nur solches gypshaltige Wasser zu Gebot steht, versetzt man dieses in grossen Bassins mit Chlorbarium. Es setzt sich dies mit dem Gyps zu schwefelsaurem Baryt und Chlorcalcium um. Ersterer setzt sich als Schlamm zu Boden, letzteres bleibt zwar im Wasser gelöst, bildet aber keinen festen Kesselstein. Auch wenn man das Chlorbarium direct zu dem Wasser setzt, ehe es in den Kessel gegeben wird, ohne dass man

den schwefelsauren Baryt sich absetzen lässt, bildet sich kein fester Kesselstein.

Ausserdem dient das Chlorbarium zur Herstellung des Barytweiss (schwefelsaurer Baryt) und anderer Barytpräparate. In der Färberei findet das Chlorbarium beim Färben mit Sächsichblau Anwendung, indem es mit Indigschwefelsäure eine sehr dauerhafte Farbe liefert.

Blanc fix [Schwefelsaurer Baryt].

1. Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften. 2. Darstellung. 3. Anwendung.

1. Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften.

Der schwefelsaure Baryt,

$$BaO,SO^3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}SO^2\\Ba\end{matrix}\right\}O^2,$$

findet sich fertig gebildet als Schwerspath in ziemlich bedeutenden Mengen an verschiedenen Orten der Erde abgelagert. Wenn gleich dieser schwefelsaure Baryt ganz dieselbe chemische Zusammensetzung hat, wie der künstliche, so eignet er sich als solcher in Folge seiner dichten Structur wesentlich doch nur als Mittel der Verdünnung und Verfälschung zu anderen Farben und zu anderen Zwecken, die weiter unten angegeben sind. Eine gut deckende weisse Farbe bildet nur der künstlich dargestellte schwefelsaure Baryt.

Der künstliche schwefelsaure Baryt, auch Blanc fix, Permanentweiss oder Barytweiss genannt, bildet ein äusserst feines, blendend weisses Pulver von ausgezeichneter Deckkraft, welches unter den atmosphärischen Einflüssen, vorausgesetzt, dass es sorgfältig bereitet ist, gar nicht leidet. Vor dem Bleiweiss hat es den Vorzug durch schwefelwasserstoffhaltige Atmosphären, also z. B. in der Nähe von Aborten nicht geschwärzt zu werden, vor dem Zinkweiss, dass es stärker deckt, vor beiden den, dass es billiger ist. Für Oelfarben ist es nicht geeignet, indem es sich mit dem Oel nicht hinreichend bindet und schlecht deckt.

Im Handel findet es sich gewöhnlich mit circa 30 p.C. Wasser zu einem Teig angerührt.

2. Darstellung.

Das Blanc fix wird entweder eigens für sich dargestellt, oder als Nebenproduct gewonnen.

Aus Chlorbarium. Man versetzt eine wässrige Chlorbariumlösung in der Kälte so lange mit Schwefelsäure von 30° B., als noch

ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen, zieht die klare Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag so lange mit frischem Wasser, bis die Waschwasser nicht mehr sauer reagiren. Den ausgewaschenen schwefelsauren Baryt bringt man auf Leinwandbeutel, lässt das Wasser ablaufen und bringt ihn direct in den Handel.

Würde man ihn vollständig trocknen, so verlöre er an Deckkraft. Ebenso wird seine Deckkraft verringert, wenn er heiss gefällt wird, weil er dabei grobkrystallinisch fällt, während er sich in der Kälte als feines amorphes Pulver ausscheidet.

Man kann zur Darstellung des Blanc fix direct die Chlorbariumlauge verwenden so wie sie bei der Gewinnung des Chlorbariums (S. 713) resultirt, nur muss darauf gehalten werden, dass sie vollkommen schwefelfrei ist, weil sich der Schwefel dem niederfallenden schwefelsauren Baryt beimischen und diesen verunreinigen würde. Der Schwefel oxydirt sich aber allmälig an der Luft zu Schwefelsäure und zerstört so die mit dem Blanc fix gemischten Farben.

Um eine für diesen Zweck geeignete Chlorbariumlauge zu erhalten, muss man die Schwefelbariumlauge (siehe S. 713) mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure zersetzen und so lange mittelst einströmenden Wasserdampfs zum Sieden erhitzen, bis gar kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr zu bemerken ist.

Aus Witherit. Man kann entweder den Witherit vollständig in Chlorbarium umwandeln (nach Hahn am besten zu einer 10procentigen Lösung) (S. 712) und dann mit Schwefelsäure zersetzen, oder besser nach dem Verfahren von Pelouze den feingepulverten Witherit mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, welche 2—4 p.C. Salzsäure enthält. Dabei löst die Salzsäure den kohlensauren Baryt zu Chlorbarium, welch' letzteres unter Wiederbildung von Salzsäure durch die Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt umgewandelt wird. Die geringe Menge von Salzsäure kann desshalb nach und nach sämmtlichen kohlensauren Baryt auflösen. Wenn, wie dies häufig der Fall ist, der Witherit Bleiglanz enthält, so eignet sich das letztere Verfahren weniger, weil derselbe dabei nicht umgesetzt wird, also das Product färbt.

Als Nebenproduct lässt sich das Blanc fix bei einer grossen Zahl von technischen Operationen gewinnen. Beinahe überall da wo kohlensaurer Kalk zur Abstumpfung von Schwefelsäure verwendet wird, kann auch kohlensaurer Baryt genommen werden, so dass man dann statt Gyps schwefelsauren Baryt als Nebenproduct erhält. So z. B. bei der Darstellung des Aetzkalis und Aetznatrons, der Weinsäure, des Stärkezuckers etc.

Wagner schlägt vor, zur Darstellung von Stearinsäure die Fette statt mit Kalk mit Baryt zu verseifen, wobei man dann bei der Zersetzung der Barytseife mit Schwefelsäure schwefelsauren Baryt statt Gyps erhielte.

3. Anwendung.

Wie schon erwähnt, eignet sich das Blanc fix nicht zur Bereitung von Oelfarben, indem es in dieser Form nur geringe Deckkraft besitzt. Eine gut deckende Oelfarbe erhält man jedoch beim Vermischen von gleichen Theilen Blanc fix und Zinkweiss. In grosser Masse wird es zum Färben und Bedrucken von Tapeten und Buntpapieren, Karten etc. verwendet. Namentlich sollen sich daraus Tapeten mit ausgezeichnetem Satinglanz herstellen lassen. Mittelst Wasserglas lässt es sich leicht auf Gypsflächen etc. auftragen, auch leicht mit anderen Farben vermischen. Zum Vermischen mit anderen Farben eignet es sich ganz besonders, weil es ganz neutral reagirt und sich nur sehr schwer mit anderen Stoffen umsetzt. Auch zum Appretiren der Baumwolle wird es verwendet. Besonders eignet es sich als Zusatz zur Papiermasse. Ein mit Zusatz von Blanc fix bereitetes Papier zeichnet sich durch blendende Weisse sowie dadurch aus, dass es nur sehr wenig durchscheinend ist.

Der gepulverte Schwerspath wird hauptsächlich verwendet als Verdünnungs- und Verfälschungsmittel für andere weisse Farben (Bleiweiss, Zinkweiss etc.), sowie als Zusatz zu anderen Farben (Ultramarin, Chromgelb etc.). Auch für sich allein wird er als billige weisse Farbe, doch nur in geringer Menge verwendet. In der Glasfabrication ist seine Verwendung bis jetzt noch gering (siehe S. 615.)

Bleiweiss.

1. Geschichtliches.

Die Gewinnung des Bleiweiss, wurde schon von DIOSCORIDES (im 4ten Jahrhundert v. Chr.), später von THEOPHRAST, PLINIUS und VITRUV beschrieben. Die Araber stellten Bleiweiss dar; GEBER schreibt schon im 8ten Jahrhundert vor, zu seiner Bereitung das Blei den Essigdämpfen auszusetzen. Später kam diese Kunst nach Venedig, nach Holland, England, Frankreich und nach Deutschland. Am Rhein, am Harz, in Krems, in Klagenfurth, Villach u. s. w. sind bedeutende Bleiweiss-Fabriken.

2. Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das kohlensaure Bleioxyd findet sich in der Natur als wohlkrystallisirtes Mineral, Weissbleierz genannt, in verhältnissmässig nur geringer Menge: in Schottland, in Deutschland (Harz, Vogesen bei Markirch), in Frankreich (Languedoc, Bretagne) etc.

Das künstliche kohlensaure Bleioxyd, Bleiweiss, auch Kremser Weiss genannt, ist basisch kohlensaures Bleioxyd, kann also betrachtet werden als eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Bleioxyd

$$(PbO,CO^2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}CO\\Pb\end{matrix}\right\} O^2)$$

mit Bleioxydhydrat

$$(PbO,HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}Pb\\H^2\end{matrix}\right\} O^2).$$

Das Bleiweiss ist von schön weisser Farbe, unlöslich in reinem Wasser, leicht löslich dagegen unter Aufbrausen in Salpetersäure oder Essigsäure; auch in Kohlensäure-haltendem Wasser ist es löslich, sowie in Kali- oder Natronlauge. Es hat ein specifisches Gewicht von 5,5 bis 6,4. Auf den thierischen Organismus wirkt es giftig. Schwefel-

wasserstoff und Schwefelammonium zersetzen es unter Bildung von schwarzem Schwefelblei. Dies ist der Grund, wesshalb es in schwefelwasserstoffhaltiger Luft, also in der Nähe von Aborten, Abfuhrkanälen etc. nicht brauchbar ist und wesshalb man hiebei entweder Zinkweiss oder Blanc fix vorzieht, welche beiden Farben durch Schweferwasserstoff nicht geschwärzt werden. Bei schwacher Glühhitze verliert das Bleiweiss Kohlensäure und Wasser, und hinterlässt zuletzt reines Bleioxyd; beim Glühen an der Luft bildet sich dann aus diesem Bleioxyd durch Aufnahme von Sauerstoff sehr reine Mennige, welche als Pariserroth in den Handel kommt.

Man hat verschiedene Methoden der Darstellung des Bleiweiss, von welchen die holländische, französische und englische die wichtigsten sind.

Die holländische Methode beruht darauf, dass metallisches Blei unter gleichzeitiger Einwirkung von Essigsäure, Kohlensäure und des Sauerstoffs der athmosphärischen Luft in basisch kohlensaures Bleioxyd umgewandelt wird. Sie ist, obgleich die älteste, die noch jetzt gebräuchlichste. Man schmilzt das Blei in einem Kessel von Gusseisen, Taf. XVII, Fig. 1 A, unter einem Rauchfang A' von Eisenblech, der die Bleidämpfe in den Kamin A'' leitet. Zwei Schieberthüren dienen zum Abschliessen des Rauchfangs, was besonders beim Umschmelzen schon gebrauchter Bleiplatten, weil diese leicht stäuben, nöthig ist. Sobald das Blei eben geschmolzen ist, wird es ausgeschöpft und noch gerade flüssig in Formen zu dünnen Platten von 40 Centimeter Länge, 10 Centimeter Breite und 1—3 Millimeter Dicke ausgegossen. Die Platten erhalten dadurch eine rauhe Oberfläche, was später die Oxydation erleichtert. Um dem Blei eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, wendet Besançon Eingüsse mit sich rechtwinklig kreuzenden Vertiefungen an, so dass das Blei nach dem Giessen ein Gitter, wie Fig. 5, darstellt. Zur Beschleunigung des Giessens bringt man die Formen auf eine Drehscheibe C, Fig. 1; der Giesser dreht die Scheibe herum, sowie eine Form gefüllt ist, ein zweiter Arbeiter leert die Formen aus. — Die Bleiplatten müssen nun der gleichzeitigen Einwirkung von feuchter Luft, von Kohlensäure und von Essigdampf bei einer Temperatur von 35—60° ausgesetzt werden.

Die Mistbäder oder Loogen (Fig. 2 a a) sind rechtwinklige Verschläge oder Kammern, etwa 6 Meter hoch, 4 Meter lang und 4 Meter breit. Zwei Reihen solcher Loogen, von je 6—8 einzelnen Loogen jede, sind rückwärts zusammengebaut, jede Looge ist dauerhaft aus Mauerwerk hergestellt.

Um die Kammer zu beschicken, werden zuerst die Calcinirtöpfe

(Fig. 3, a b c), von 1 Liter Inhalt, hergerichtet. Jeder Topf, innen gut glasirt, wird mit 1/4 Liter gewöhnlichem, mit Bier- oder Essighefe gemischtem Essig bis unter die Zapfen b b gefüllt; nur 5—10 Töpfe werden zu 3/4 mit Essig gefüllt und dann in der Kammer gleichmässig so vertheilt, dass man je 1—2 solche Töpfe in die Mitte und jede Ecke stellt. Auf die 3 Zapfen jedes Topfes stellt man eine spiralig aufgerollte Bleiplatte d′, so dass sie den Essig nicht unmittelbar berührt. Sobald alle Töpfe hergerichtet sind, bedeckt man den Boden der Looge 40 Centimeter hoch mit festgestampftem Pferdedung, stellt darauf eine Schicht Töpfe (Fig. 2 und 4), bedeckt die Töpfe dann mit einer 3 bis 4fachen Lage von Bleiplatten e e e, darüber legt man 6 Querhölzer 8 Centimeter im Geviert und hierauf endlich noch eine Lage von Brettern. Auf diese Schicht Nr. 1 kommt nun eine zweite Schicht Pferdemist 33 Centimeter hoch, darüber wieder die beschickten Töpfe, die dann wieder mit Bleiplatten u. s. w. zugedeckt werden. Man füllt nun die Loogen auf diese Weise mit abwechselnden Schichten von Dünger, Töpfen mit Bleiplatten und Bretterdecken, bis man die letzte Schicht Töpfe Nr. 8 noch wieder mit einer 50 Centimeter hohen Schicht von altem Mist bedeckt. — Um Luftcirculation zwischen den einzelnen Schichten herzustellen, lässt man abwechselnd von der einen und der andern Seite jeder Schicht einen freien Raum (Fig. 2). Ueberdies wird die vordere Oeffnung der Mistbäder nur mit Brettern, freilich möglichst dicht zugesetzt, doch findet durch deren Fugen immer Luftwechsel statt.

Bei Anwendung von Bleirosten (Fig. 5) statt der ganzen Bleiplatten nimmt man nur halb so hohe Töpfe, füllt sie mit 1/3—1/4 Essig und legt dann 5 oder 6 Bleiroste (b b, Fig. 5) auf die Töpfe a a, während sonst die Beschickung ganz wie beschrieben bleibt. Bei dieser Einrichtung spart man an Platz, so dass man statt 15 Schichten jetzt 18 in eine Looge bringen kann. Eine solche Looge fasst nach Art der Töpfe 6000—8000 derselben und darin 9000—11,000 Kilogramm Blei.

Statt des Pferdemistes, der nicht zu wenig Stroh enthalten darf, kann man auch gebrauchte Gerberlohe anwenden. Die Art der Wirkung ist dieselbe. Die faulenden organischen Stoffe entwickeln Wärme und Kohlensäure um so reichlicher, je lebhafter die Gährung ist. Die Wärme bewirkt ein Verdampfen von Essigsäure und Wasser, welche das Blei in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft in basisch essigsaures Bleioxyd verwandeln, welches Salz sich in der kohlensäurereichen Atmosphäre sofort in basisch kohlensaures Bleioxyd, Bleiweiss, umsetzt, während das entstehende neutrale essigsaure Bleioxyd durch die feuchte Kohlensäure in der Wärme auch noch weiter in entweichende

Essigsäure und Bleiweiss zerlegt wird. Am günstigsten wirkt hiebei eine Temperatur von 40—50°. In der Mitte der Loogen, besonders Anfangs, wenn die Gährung noch sehr stark ist, steigt die Temperatur wohl auf 90—100°, während sie in der Nähe der Wände zu stark abgekühlt wird und daher unter 40° bleibt.

Nach 30—35 Tagen, bei Gerberlohe erst nach 6—7 Wochen, können die Loogen geöffnet werden. Da ein günstiges Resultat sehr viel von der gleichmässigen Wärme abhängt, so sucht man diese in den Loogen durch doppelte Wände und ähnliche Einrichtungen zusammenzuhalten. Auch hat man Einrichtungen die Calcinirräume zu heizen. Solche Einrichtungen sind besonders in Kärnthen und Steiermark, wo sehr grossartige Institute zur Darstellung von Bleiweiss nnd Glätte sind und wo man das reine Kärnthener Blei auf Bleiweiss verarbeitet. Die zusammengebogenen Bleiplatten werden mittelst Latten in gut verpichten Säurekästen von Holz aufgehängt. Auf dem Boden der Säurekästen ist Essig mit faulenden Stoffen, z. B. Weingeläger, Früchten u. dgl. gemischt, so dass diese aber von den Bleiplatten nicht berührt werden. Die Kästen werden nach der Beschickung mit Deckeln geschlossen. Mehrere solcher Kästen werden in Kammern nebeneinandergestellt und diese geschlossen. Diese Kammern haben doppelte Wände, die mit schlechten Wärmeleitern gefüllt sind und werden mittelst Röhrenleitungen nur allmälig geheizt, so dass nach der ersten Woche die Temperatur erst auf 25° gestiegen ist, nach der zweiten auf 37°, nach der dritten auf 44° und nach der vierten bis sechsten Woche auf 50°. Hierauf wird nach einigen Tagen gelüftet und dann das zerfressene Blei herausgenommen. Es verläuft hier genau derselbe Prozess, wie in den Loogen.

Die Bleiplatten zeigen sich beim Herausnehmen mit einem mehr oder minder starken Ueberzug von rohem Bleiweiss (Bleikalk) bedeckt, selten sind sie durch und durch in Bleiweiss verwandelt, in welch letzterem Fall sie ohne Weiteres als Schieferweiss besonders verkauft werden. Um das Bleiweiss von dem unveränderten Blei zu trennen, werden die aufgerollten Platten abgeklopft, eine Arbeit, die für die Gesundheit der Arbeiter durch das Stauben höchst nachtheilig ist, daher sie sogleich nach dem Herausnehmen der Bleiplatten, wenn diese noch feucht sind, aber immer mit gehöriger Vorsicht vorgenommen werden muss*. Oder man hat aus Rücksicht für die Gesundheit

* Diese schädlichen Wirkungen zeigen sich in der Bleikolik. Zweckmässig werden von den Arbeitern häufig Schwefelbäder genommen, wodurch das Bleiweiss, welches in den Poren der Haut sitzt, in Schwefelblei verwandelt wird, welches sich dann durch Abreiben mit grüner Schmierseife fortnehmen lässt.

der Arbeiter mechanische Vorrichtungen. Eine solche ist Taf. XVII, Fig. 6 gezeichnet; b c ist eine Winde, mittelst der die Körbe mit den zerfressenen Bleiplatten in einen oberen Raum geschafft werden, wo ein Arbeiter sie auf einem Tuch ohne Ende d f ausbreitet; dieses führt sie dann zwischen zwei Paar gereiften Broncewalzen f f' durch, wo das gebildete Bleiweiss sich abreibt und über i in das Gefäss mit Wasser j fällt, während das unveränderte Blei in den Kasten h fällt. Von hier wird das nasse Bleiweiss durch das Paternosterwerk k k geschöpft und zwischen die erste von neun Mühlen l l (Fig. 7) gebracht, von wo aus es in den nächsten Behälter fällt, um auf der folgenden Mühle weiter gemahlen zu werden. Fig. 7 (bis) zeigt eine solche Mühle im Verticaldurchschnitt: a ist das Rad mit dem Getriebe d, b b der Läufer, c c der Bodenstein. Nachdem das Bleiweiss sieben Mühlen (zwei Mühlen sind stets ausser Dienst, um reparirt oder gereinigt zu werden, was der kleinen, darin hängen bleibenden Bleistücke wegen nöthig ist) passirt hat, ist es in einen sehr zarten feinen Brei verwandelt. Nach dem Absetzen wird der dicke möglichst luftfreie Brei in unglasirte conische Töpfe von $^1/_2 - ^3/_4$ Liter Inhalt gefüllt, welche dann zuerst auf den Gestellen n, Fig. 8, an freier Luft abtrocknen, worauf sie zuletzt in einem Trockenzimmer in der Wärme vollends austrocknen. Hiebei darf aber die Temperatur nicht zu schnell steigen, und es darf auch kein zu rascher Temperaturwechsel eintreten, weil sonst die Brode leicht reissen.

Zuweilen setzt man dem Bleiweiss etwas Indigo zu, um es weisser erscheinen zu lassen, oder man giebt ihm nach dem Mahlen einen Zusatz von arabischem Gummi oder von Dextrin, um es dichter zu machen. Zu demselben Zweck setzt man wohl auch 8—10 p.C. gelösten Bleizucker zu, wodurch es härter wird. Diese Zusätze erhalten namentlich die feineren Bleiweisssorten wie das Kremser Weiss u. a.

Man verkauft das Bleiweiss meist in Form abgestutzter Kegel von 1—1$^1/_2$ Kilogramm Gewicht. Wird diese Form nicht verlangt, so ist es Raum und Zeit ersparend, wenn man den Brei in flachen, nicht zu dicken Kuchen oder Scheiben trocknet.

Statt die Kohlensäure durch Verwesung von Mist oder Lohe zu erzeugen, kann man sie auch durch Verbrennen von Kohle darstellen. Sie wird dann mit Essigdämpfen und Luft in Kammern geleitet, in welchen Bleiplatten aufgestellt sind. Brammer empfiehlt dabei das folgende Verfahren. Die Kammern sind 24 Fuss lang, 12 Fuss breit

---

innerlich sind Limonaden von verdünnter Schwefelsäure, oder Lösungen von verdünnten schwefelsauren Salzen, von Bittererde oder Natron anzuwenden.

und 8 Fuss hoch, und der Länge nach dreimal mit einem Gerüst durchschnitten, auf welchem die 30—40 Zoll langen, 4 Zoll breiten Bleistreifen aufgestellt sind. In dem Boden hängt ein Kessel mit doppeltem Boden, der zur Aufnahme des Essigs dient und der durch einströmenden Dampf in den Zwischenraum der beiden Boden erhitzt wird. Die Kohlensäure wird durch Verbrennen von Holzkohle in einem Ofen entwickelt, von welchem aus sie durch Reinigungskanäle zum Absetzen der Flugasche mittelst Luftpumpe in ein Reservoir gepresst wird. Von diesem Reservoir aus zweigen sich nach jeder Kammer 2 bis 4 Röhren ab, die am Boden derselben in der Nähe des Essigkessels münden. Für je 4 bis 6 Kammern hat man einen Kohlensäureofen. Den Zutritt des Essigs kann man durch den zuzuleitenden Dampf, den Zutritt der Kohlensäure durch Hähne reguliren, die an den betreffenden Röhren unter der Kammer angebracht sind.

Jede der beschriebenen Kammern wird bei gewöhnlichem Betrieb täglich dreimal in Zwischenräumen von 3 bis 4 Stunden je eine Stunde in Thätigkeit erhalten und erfordert zur Oxydation des Blei's 30 Tage.

Nach dem Patent von Major, Wright und Jones wird in die mit Blei beschickten Kammern zuerst Wasserdampf und hierauf Essigsäuredampf* eingeleitet. Es bildet sich basisch essigsaures Bleioxyd, welches durch die hierauf zugeführte, durch Verbrennen von Kohle erzeugte Kohlensäure in Bleiweiss umgewandelt wird. Die Temperatur im Innern der Kammern wird durch den einströmenden Dampf auf 49—60° C. gebracht. Noch schneller soll die Bildung des Bleiweiss nach einem zweiten Theil des Patentes vor sich gehen, wenn man die Dämpfe unter Druck in den Kammern auf das Blei wirken lässt.

Das Verfahren der Bleiweissbereitung nach Grüneberg schliesst sich seiner Theorie nach dem holländischen Verfahren an; denn auch dabei wird das Bleiweiss durch gleichzeitige Einwirkung von Luft, Kohlensäure und Essigsäure auf metallisches Blei erzeugt. Das Blei befindet sich in einem horizontalen sich drehenden Cylinder, deren mehrere nebeneinander liegen; die Luft tritt seitlich an den Stirnwandungen des Cylinders ein, Kohlensäure und Essigsäure von innen durch die Achse. Das sich bildende Bleiweiss reibt sich rasch von der Oberfläche der Bleistückchen ab, so dass die weitere Einwirkung dadurch sehr erleichtert ist. Das Bleiweisspulver wird von Zeit zu Zeit mittelst verdünnter Bleizuckerlösung herausgespült und ist sofort ohne Schlämmprozess verwendbar. Wegen der fortwährenden Erneuerung

* In dem Patent ist die Essigsäure nicht ausdrücklich erwähnt, doch können die aus dem „Generator" entwickelten Dämpfe kaum etwas anderes als Essigsäure sein (siehe Wagner, Jahresbericht f. 1870).

der metallischen Oberfläche des Blei's verläuft der ganze Prozess bei diesem Verfahren viel rascher als beim gewöhnlichen holländischen, so zwar, dass man nur den siebenten Theil der Zeit braucht, um das gleiche Quantum Bleiweiss darzustellen.

Französisches Verfahren. Diese Methode der Darstellung des Bleiweisses besteht darin, dass man in eine klare Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) Kohlensäure einleitet, wodurch basisch kohlensaures Bleioxyd gefällt wird, während neutrales essigsaures Bleioxyd gelöst bleibt, welch' letzteres durch Behandlung mit Bleioxyd wieder in Bleiessig zurückverwandelt wird. Dieselbe wurde von Thénard vorgeschlagen, von Roard zuerst im Grossen angewendet.

Die Lösung des basisch essigsauren Bleioxydes stellt man dar durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Branntwein- oder Holzessig und Abdampfen der Lösung auf 18° B. Die Kohlensäure kann auf jede beliebige Weise gewonnen werden: als Nebenproduct beim Brennen des Kalks oder bei der Gährung, durch Glühen von Kalkstein oder durch Einwirkung von Salzsäure auf Kalkstein oder Magnesit, durch Verbrennung von Kohks etc.

Ein Apparat zur Darstellung von Bleiweiss nach dieser französischen Methode ist Taf. XVII, Fig. 10 abgebildet. Zum Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure dient die Kufe A von 4 Meter Durchmesser, 1,7 Meter Höhe, die 20,000 Liter fertige Bleiessiglösung fasst. Das Auflösen der Glätte in der Salzlösung wird durch Rühren mittelst des Rührers C B beschleunigt; die fertige Flüssigkeit von 18° B. fliesst durch den Hahn d in das 1½ Meter hohe Reservoir E von verzinntem Kupfer. Hier scheiden sich die unlöslichen Substanzen, metallisches Blei und Kupfer, etwas Eisen und zuweilen Spuren von Chlorsilber ab, worauf die Flüssigkeit in ein zweites Bassin, 6 Meter lang, 3 Meter weit und 60 Centimeter tief, gezogen wird, welches auf ½ Meter hoch gefüllt, 9000 Liter klare Lösung enthält.

Dieses Bassin wird durch einen gut schliessenden Deckel, der ringsherum durch Klammern fest angezogen ist, bedeckt. In dem Deckel sind 800 Röhren fest gelöthet, welche ⅓ Meter tief noch in die Flüssigkeit tauchen und über dem Deckel an 20 Zweigröhren befestigt sind, welche letzteren alle wieder in eine gemeinsame Hauptröhre g g münden. In einem kleinen Kalkofen, der 2 Meter hoch ist und im weitesten Theil 70 Centimeter Durchmesser hat, wird Kreide oder Kalkstein mit Kohks gebrannt (2½ Theile Kalkstein auf 1 Theil Kohks), täglich werden 6 Beschickungen aufgegeben. Hiebei wird fetter gebrannter Kalk erhalten und Kohlensäure, welche durch eine hydraulische Schnecke (Cagniardelle) mittelst des Rohrs k angesaugt und dann in

das Hauptrohr g g und durch die 800 Zweigröhren zuletzt in die Bleilösung gedrückt wird. Nach 12- bis 14stündigem Durchleiten von Kohlensäure ist die Fällung von Bleiweiss beendigt, man lässt einige Augenblicke absetzen, zieht die klare Flüssigkeit, die jetzt nur noch 5° B. zeigt, nach m ab und pumpt sie von hier mittelst der Pumpe p in die Lösungskufe A zurück, um von Neuem Bleiessiglösung darzustellen.

Das niedergefallene Bleiweiss wird zuerst mit Wasser angerührt und dann aus dem Bassin f in das Reservoir o abgelassen. Nachdem es sich hier abgesetzt hat, kommt die Flüssigkeit zu der ersten Lösung in die Kufe A, worauf das Bleiweiss noch zweimal mit frischem Wasser ausgewaschen und darauf wie gewöhnlich in Formen gefüllt und getrocknet wird.

Statt das Auflösen der Glätte durch Rühren zu bewirken, ist es einfacher, die Lösung des Bleizuckers über Bleiglätte in verzinnten kupfernen Cylindern, ähnlich den Kohlenfiltern zu filtriren.

Das nach dieser französischen Methode dargestellte Bleiweiss hat dieselbe Zusammensetzung, wie das nach der holländischen Methode dargestellte, wenn nicht zu lange mit Kohlensäure gefällt wurde, in welchem Falle sich leicht etwas neutrales kohlensaures Bleioxyd bildet.

Das französische Bleiweiss hat vor dem holländischen den Vorzug grösserer Weisse, weil das letztere meist etwas Schwefelblei enthält. Dagegen hat es den wesentlichen Fehler einer geringeren Deckkraft, daher das besser deckende holländische Bleiweiss ihm vorgezogen wird. Es hat dieser Unterschied in den Eigenschaften dieser beiden Bleiweisssorten seinen Grund vielleicht darin, dass das französische, als aus einer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entstanden, krystallinisch, das holländische, als mehr auf trockenem Wege und bei höherer Temperatur gebildet, dagegen vollkommen amorph ist.

Durch Fällen einer warmen Lösung von Bleiessig soll man auch in der That ein besser deckendes als das gewöhnliche Bleiweiss erhalten.

E n g l i s c h e s V e r f a h r e n. Dabei wird reine Glätte aus reinem kupferfreiem Blei durch Oxydation in einem Flammofen dargestellt, weil die gewöhnliche Glätte zu unrein ist. Die fein gemahlene Glätte wird mit einer einprocentigen Lösung von Bleizucker in Wasser befeuchtet und nun über die ganze Masse ein Strom von Kohlensäure geleitet, die leicht absorbirt wird. Um die Einwirkung zu begünstigen, wird die Masse mit Rechen fortwährend gerührt, oder man bringt sie in Fässer, die sich langsam um eine hohle Achse drehen, durch welche die Kohlensäure eintritt. Hier verläuft wieder derselbe Prozess, wie

bei dem anderen Verfahren, es bildet sich basisch essigsaures Bleioxyd, das durch die Kohlensänre zerlegt wird, worauf sich aus der noch unveränderten Glätte wieder basisches Bleisalz bildet.

Bleiweiss aus schwefelsaurem Bleioxyd. Nach dem Vorschlag von PAYEN kann man Bleiweiss sehr leicht aus dem schwefelsauren Bleioxyd gewinnen, welches in Kattundruckereien bei der Darstellung der Alaunbeize aus Alaunlösung und essigsaurem Blei in grosser Menge als werthloses Nebenproduct gewonnen wird. Man zersetzt das schwefelsaure Bleioxyd durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak oder kohlensaurem Natron, indem man beide zusammenreibt. Bei hinreichend feiner Vertheilung geht die Zersetzung augenblicklich vor sich, es bildet sich lösliches schwefelsaures Ammoniak oder schwefelsaures Natron und kohlensaures Bleioxyd, welch letzteres als unlöslich beim Auswaschen zurückbleibt. Schliesslich wird es mit 1 p.C. Bleiessig zusammengerieben, in Formen gebracht und getrocknet.

4. Verfälschungen und Verunreinigungen.

Das ordinäre Bleiweiss erhält, um es wohlfeiler zu machen, künstliche Zusätze von schwefelsaurem Bleioxyd, Schwerspath, Kreide, Thon, Gyps u. a. Stoffen, oft in so bedeutender Menge, dass solche Farben kaum 10 p.C. eigentliches Bleiweiss enthalten. Namentlich wird häufig Schwerspathpulver zugesetzt. Solche Zusätze lassen sich leicht durch Lösen des Bleiweiss in verdünnter Salpetersäure oder in Essigsäure erkennen. Dabei bleiben Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd, Gyps und Thon zurück; die Lösung kann ausser Bleiweiss noch gelösten Kalk enthalten, mit überschüssigem Kalihydrat versetzt schlägt sich dann Kalk nieder. Nach einer andern Prüfungsmethode fällt man die saure Lösung des Bleiweiss mit Schwefelwasserstoff und filtrirt das Schwefelblei ab. Das Filtrat darf beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen. Geringe Mengen des letzteren können von dem zum Auswaschen des Bleiweiss benützten Brunnenwasser herrühren.

5. Verwerthung der Rückstände.

Der in den holländischen Loogen gebrauchte Dünger hat verhältnissmässig stark an Werth verloren, schon da sein Gewicht sich um $^{8}/_{10}$ vermindert hat. Für sich wird er in den Gärten zum Bedecken von Pflanzen gebraucht; mit Urin übergossen, wodurch wieder Gährung erfolgt, kann er zum Düngen verwendet werden.

Das Holz aus den Loogen ist nach 4—6maligem Gebrauch vollkommen zersetzt, es ist durch die gleichzeitige Einwirkung von faulenden Substanzen, von Wärme, Feuchtigkeit und Ammoniak in eine

braune moderartige Masse verwandelt, zum Theil mit Ammoniak verbunden und in Wasser löslich. Dieses Holz ist nur als Brennmaterial brauchbar, wobei aber eine gründliche Trocknung vorausgehen müsste. Nach der französischen Methode erhält man aus manchem Blei soviel Chlorsilber im Rückstand (S. 725), dass es sich der Mühe lohnt, diesen auf Silber zu verarbeiten.

Die Waschwasser enthalten mehr oder weniger Bleizucker gelöst. Die schwachen Lösungen, welche zu verdünnt sind, um zur Gewinnung des Bleizuckers eingedampft zu werden, kann man zur Darstellung von Chromgelb (durch Fällung mit chromsaurem Kali) benutzen; sind sie zu schwach, so kann man durch schwefelsaure Salze (Glaubersalz etc.) oder durch Kalk den letzten Antheil der gelösten Bleisalze fällen. Aber auch die schwächsten noch bleihaltenden Wasser dürfen nicht fortfliessen, wenn sie sich anderm Wasser, das für Menschen oder Thiere benutzt wird, beimischen können; denn die geringsten Spuren von Blei zeigen bei wiederholter Einwirkung schädliche Einflüsse auf die Gesundheit. Dass die stärkere, bei der französischen Fabrication resultirende Bleizuckerlösung, sowie das stärkere Waschwasser wieder zur Lösung von Glätte benutzt wird, ist erwähnt.

6. Anwendung.

Das Bleiweiss dient fast ausschliesslich, mit Leinöl- oder Mohnölfirniss angerieben, als Tüncher- und Malerfarbe. Je dichter es ist, desto weniger Oel absorbirt es beim Anreiben. Zu diesen Zwecken muss das Bleiweiss zunächst fein gepulvert werden. Da die Arbeiter hiebei den giftigen Wirkungen des Staubes zu sehr ausgesetzt wären, wird das Zermahlen und Sieben in geschlossenen Apparaten vorgenommen.

Eine zweckmässige Vorrichtung zum Pulvern des Bleiweiss zeigt Taf. XVII, Fig. 9. Das Bleiweiss fällt durch den Trichter a über ein Tuch ohne Ende in die Mühle d e mit gusseisernem gerieftem Kegel. Das gemahlene Pulver fällt auf die Siebe f g, wo das feinere Pulver mit Bürsten durchgerieben wird, während die gröberen Theile von den Sieben durch seitliche Oeffnungen in den Kasten g' fallen. Das durchgesiebte Pulver fällt dagegen in den Kasten h. Soll das Bleiweiss sogleich mit Oel angerieben werden, so enthält dieser etwas Mohnöl. Der Teig wird dann so verkauft und beim Gebrauch mit mehr trocknendem Oel, Mohnöl oder Leinöl, versetzt, zuweilen auch noch mit etwas Terpentinöl. Um das Stäuben beim Zermahlen zu verhindern, ist über der Mühle ein Kasten angebracht, der mit der Kammer P communicirt, welche durch das Rohr n wieder mit einem

Kamin in Verbindung steht, durch dessen Zug der Staub fortgeführt wird. Um einen grossen Theil des Staubes zu gewinnen, lässt man durch das Rohr m Dampf in die Kammer strömen, wodurch der Bleiweissstaub sich niederschlägt.

Neuerdings wird die Bleiweiss-Oelfarbe in der Weise hergestellt, dass man die mit Wasser zu einem Brei angerührte Masse, — wozu auch der Bleiweissbrei so wie er von den nassen Mühlen kommt (S. 723) genommen werden kann — direct mit Oel durchknetet oder stampft. Das Oel verdrängt hiebei das Wasser, bindet dagegen das Bleiweiss und setzt sich mit diesem zu Boden. Nachdem das Wasser abgezogen, ist die Oelfarbe fertig. Bei dieser Art der Arbeit ist das der Gesundheit der Arbeiter so nachtheilige Stäuben des trocknen Bleiweiss vermieden.

Die Bleiweissölfarbe trocknet an der Luft leicht aus, indem das reine Bleiweiss das Trockenwerden des Oels befördert. An Luft und Licht wird sie weiss; gefälltes oder mit Schwerspath, Gyps u. s. w. versetztes Bleiweiss giebt einen mehr grauen Anstrich. Im Dunkeln wird die Bleiweissfarbe gelb, mit holländischem Bleiweiss bereitete Farbe mehr, als mit französischem. Am Licht verschwindet die gelbe Farbe, sie wird gebleicht. Das Gelbwerden scheint seinen Grund darin zu haben, dass beim Austrocknen eines solchen Anstrichs das leichtere Oel mehr auf die Oberfläche kommt, besonders bei Anwendung von dichterem Bleiweiss; bei Gegenwart von Licht wird dieses Oel gebleicht, die Farbe daher weiss.

In Räumen, welche Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium enthalten, wird die Bleiweissfarbe durch Bildung von Schwefelblei geschwärzt. Eine solche Zersetzung soll zum Theil die Ursache des Nachdunkelns der Oelgemälde sein.

Bleiweiss wird zuweilen als Flussmittel zum Krystall, zu Glasuren oder zu Schmelzfarben gebraucht, ein Theil auch für geglättetes Papier, besonders auch für Kartenpapier zu Visitenkarten u. s. w.

7. Basisches Chlorblei-Weiss.

In England wird in neuester Zeit ein Bleiweiss im Grossen dargestellt, das aus basischem Chlorblei (Bleioxyd und Chlorblei) besteht. Seine Bereitungsweise ist in Folgendem beschrieben.

Man bereitet eine Lösung von Chlorblei durch Behandlung von Bleiglanz mit concentrirter Salzsäure. Es bildet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff über dem Bleiglanz ein Absatz von Clorblei, der für sich aufgesammelt wird. Die über dem Chlorblei stehende nur zum Theil abgestumpfte Säure wirkt nicht weiter auf den Bleiglanz

ein und wird zur Bereitung von Kohlensäure verwendet. Der unter dem Chlorblei befindliche Rückstand wird von Neuem mit Salzsäure behandelt, bis er kein Chlorblei mehr liefert. Dann wird er gesammelt und, da er das sämmtliches Silber des Bleiglanz enthält, je nach seinem Silbergehalt verkauft. Das aufgesammelte Chlorblei wird nach Abtropfen der anhaftenden Säure in reinem Wasser gelöst und in einen grossen Behälter gebracht.

Zu gleicher Zeit bereitet man Kalkwasser, welches zur Klärung ebenfalls in einen grossen Behälter gebracht wird.

Diese beiden Flüssigkeiten werden von ihren Behältern aus, getrennt, in ein System von zwei parallel laufenden Bleiröhren geführt. In diesen Röhren befinden sich gegenüberstehend in einer horizontalen Linie eine Reihe kleiner Löcher, aus welchen nach Oeffnen der betreffenden Hähne die beiden Flüssigkeiten so ausspritzen, dass sie sich in der Mitte zwischen beiden Röhren treffen. Auf diese Weise findet eine innige Mischung der beiden Flüssigkeiten statt, die man in solcher Menge ausströmen lässt, dass auf 2 Moleküle Chlorblei ein Molekül Kalk kommt. Dabei verläuft dann unter Fällung von basisch Chlorblei der folgende Prozess:

$$2PbCl + CaO = PbCl,PbO + CaCl \text{ oder}$$
$$2PbCl^2 + CaO = PbCl^2,PbO + CaCl^2.$$

Gewöhnlich lässt man etwas Chlorblei überschüssig. Die weisse Flüssigkeit wird in Absatzgefässe geleitet, in welchen sich das Bleiweiss leicht absetzt.

Ein Arbeiter prüft eine Probe der von dem Bleiweissniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Schwefelwasserstoff. Je nach der mehr oder weniger starken Bräunung, die dadurch eintritt, beurtheilt er die überschüssige Bleimenge und regulirt er die Zuflusshähne.

Zinkweiss.

1. Geschichtliches. 2. Zusammensetzung und Eigenschaften. 3. Darstellung. 4. Waschen des unreinen Zinkweiss (Zinkstaub). 5. Siccativ für Zinkweiss. 6. Herstellung der Zinkweissölfarben. 7. Anwendung. 8. Basisches Chlor-Zinkweiss.

1. Geschichtliches.

Das Zinkweiss wurde als Ersatz für Bleiweiss zuerst von Courtois im Jahr 1780 vorgeschlagen; 1783 lehrte Guyton Morveau die Darstellung desselben sowie seine Vorzüge gegenüber dem Bleiweiss kennen, während wieder drei Jahre später, 1786, Courtois die Fabrication des Zinkweiss im Grossen übernahm. 1796 nahm Atkinson ein Patent auf Zinkweissbereitung für England, doch hier sowohl als auch in Frankreich nahm dieser Industriezweig noch keinen Aufschwung, ja die Versuche der Darstellung von Zinkweiss kamen ganz in Vergessenheit.

Im Jahr 1849 beschäftigte sich Leclaire von Neuem mit der Zinkweissbereitung, und ihm hat man auch die eigentliche Begründung dieses neuen Industriezweiges zu verdanken.

2. Zusammensetzung und Eigenschaften.

Zinkweiss ist Zinkoxyd, hat also die Zusammensetzung ZnO oder ZnO. Es wird in neuerer Zeit vielfach statt des Bleiweiss in Anwendung gebracht, vor welchem es eine Reihe von Vortheilen zeigt. Vor Allem wird das Zinkweiss durch schwefelwasserstoffhaltige Atmosphären nicht geschwärzt, es kann also überall da, wo Bleiweiss aus diesem Grunde nicht verwendbar ist, also in der Nähe von Aborten, in Ställen etc. zur Anwendung gebracht werden. Zur Herstellung einer gleich weissen Fläche braucht man statt 2½ Pfund Bleiweiss nur 2 Pfund Zinkweiss. Es lässt sich in der Zeugdruckerei durch Fixirung mit Albumin sehr bequem verwenden und liefert im Allgemeinen einen zum Mindesten ebenso dauerhaften Anstrich als das Bleiweiss. Besonders aber eignet es sich für Lackirarbeiten, da es beim Anstrich so hart wird, dass es sich schön poliren lässt. Ein wesentlicher Vorzug gegenüber dem Bleiweiss ist endlich der Umstand, dass es bei seiner Bereitung und Verarbeitung der Gesundheit der Arbeiter und der sonst damit

Beschäftigten nicht nachtheilig ist. Als ein Nachtheil des Zinkweiss gegenüber dem Bleiweiss ist jedoch anzuführen, dass das Zinkweiss zur Herstellung einer weissen Oelfarbe mehr trocknendes Oel braucht, in Folge dessen ein Zinkweissanstrich meist etwas mehr nachdunkelt als ein solcher von Bleiweiss. Die Herstellungskosten und die Mengen des zu verwendenden Oeles für beide Oelfarben ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Bleiweiss	100 Kil.	à 72 Fr. =	72 Fr.
Oel	30 „	à 140 „ =	42 „
Demnach kosten:	130 Kil.		114 Fr.
oder 100 Kilogr. 87 Fr. 67 Ct.			
Zinkweiss	100 Kil.	. . . .	72 Fr.
Oel	60 „	à 140 Fr.	84 „
Demnach kosten:	160 Kil.		156 Fr.
oder 100 Kilogr. 97 Fr. 50 Ct.			

In angeriebenem Zustande hält sich Bleiweiss besser als Zinkweiss.

8. Darstellung.

Die Gewinnung des Zinkweiss im Grossen beruht immer darauf, dass Zinkdämpfe mit Luft verbrannt und das dabei entstandene Zinkoxyd (Zinkweiss) in einem System von Kühlröhren oder Kühlkammern zur Ablagerung gebracht wird. Die Versuche der Darstellung des Zinkweiss auf nassem Wege haben noch zu keinem genügenden Resultate geführt.

Fig. 174 und 175 ist ein Ofen zur Darstellung des Zinkweiss im verticalen, resp. horizontalen Querschnitt abgebildet. Das Zink wird in den Retorten aus feuerfestem Thon a a, deren acht bis zehn in zwei Reihen nebeneinander (Fig. 175) in einem Ofen liegen, erhitzt. Die Form der Retorten ergiebt sich aus Fig. 172 u. 173, welche zwei Längsschnitte einer Retorte, der Höhe und der Breite nach, sowie eine Vorderansicht derselben zeigen. Länge 70 Centimeter, Breite 25 Centimeter, Höhe 16 Centimeter, Dicke der Wandungen 3 Centimeter, Höhe der Mündung b b b, Fig. 175, 5 Centimeter, Breite 10 Centimeter.

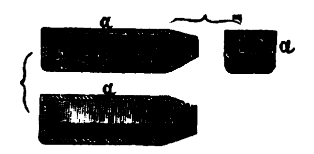


Fig. 172 u. 173.

Die Erhitzung der Retorten wird von dem Rost C, Fig. 175 und 176, aus bewirkt. Die Flamme schlägt um die Retorten herum und geht dann durch c c f g in den allgemeinen Kamin h. Sobald die Retorten zum Weissglühen erhitzt sind, werden in jede derselben 3—4

Zinkblöcke gegeben. Das Zink schmilzt, verwandelt sich in Dampf und trifft in dieser Form vor der Oeffnung b b mit Luft von circa

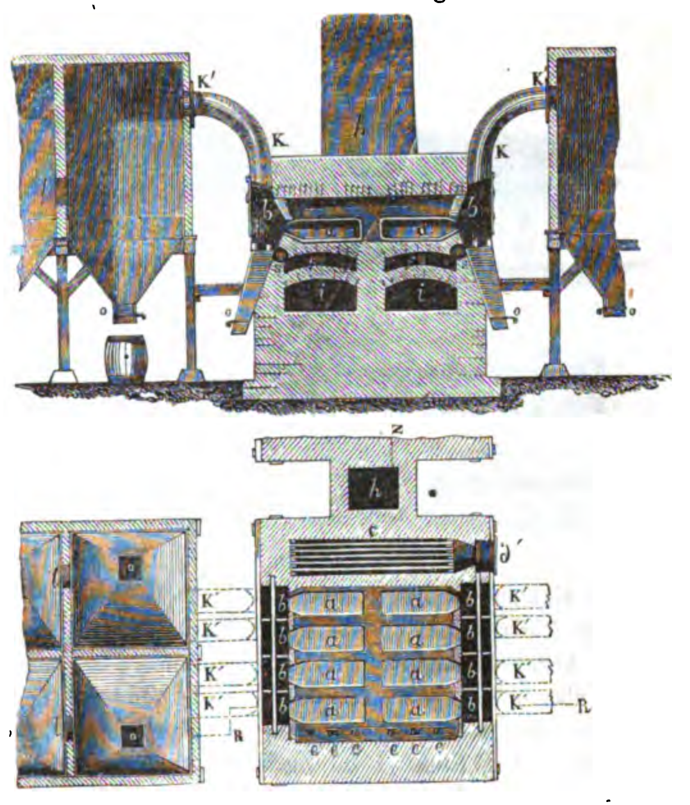


Fig. 174 u. 175.

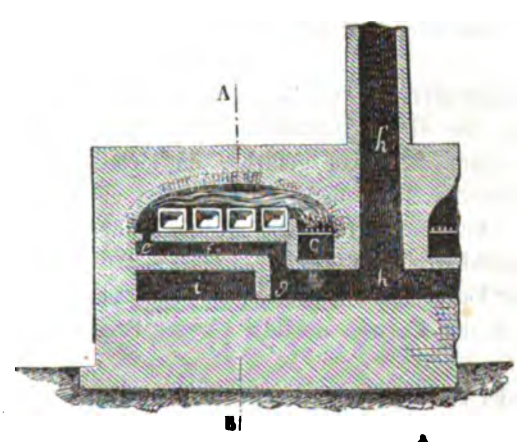


Fig. 176.

300° C. zusammen, die aus den Kanälen s s (Fig. 174) nach b gelangt. Das Zink verbrennt zu Zinkoxyd, und dieses wird durch den Luftstrom durch das Rohr K K' in ein System von Kühlkammern geleitet, in welchen es sich niederschlägt. Die Einrichtung eines solchen Kammersystems ergiebt sich aus Fig. 177

und 178. A Retortenofen, H allgemeiner Kamin, B B Röhren, welche in die Kammern führen. Je zwei dieser Röhren münden in ein Sy-

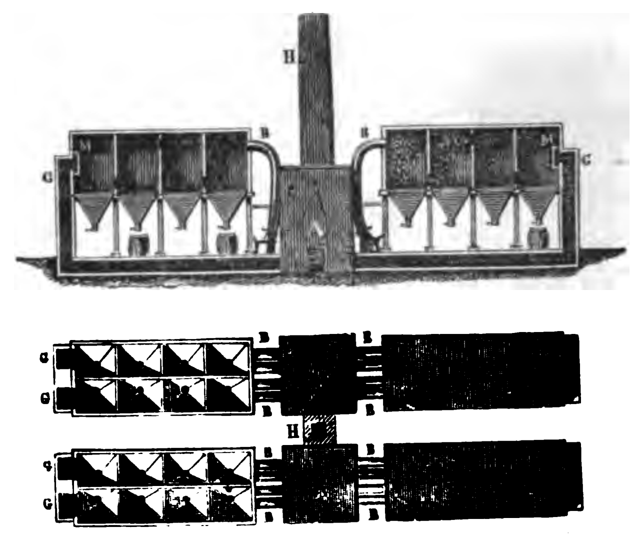


Fig. 177 u. 178.

stem von vier Kammern. Der Eintritt geschieht bei der ersten Kammer oben, der Austritt unten, bei der zweiten Kammer umgekehrt u. s. f. Die Abzugsöffnung M der letzten Kammern ist mit einem Drahtgewebe überzogen, um die letzten Reste des Zinkweiss möglichst zurückzuhalten. Von hier aus ziehen die Gase durch G in den Kamin H. Man kann in dem Kanal G zur Zurückhaltung von Zinkoxyd auch noch einige Drahtsiebe anbringen. Die Hauptmasse des Zinkweiss sammelt sich in den trichterförmigen Boden der Kammern an, von wo aus es von Zeit zu Zeit in darunter stehende Fässer oder Säcke abgelassen wird.

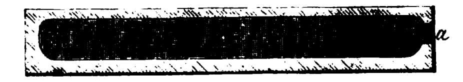
Das Zinkweiss aller Kammern ist vollständig blendend weiss, nur das aus den Recipienten o, die sich unmittelbar unter den Retortenmündungen befinden, erhaltene ist grau gefärbt, da sich hier auch etwas mitgerissenes metallisches Zink niederschlägt. Dasselbe liefert jedoch nach einem Wasch- und Schlemmprozess noch ein für gewöhnliche weisse Anstriche brauchbares Product.

Da das Zinkweiss sehr locker und leicht ist, also einen sehr grossen Raum einnimmt, wird es in den Fässern mittelst eigener Pressen noch zusammengepresst.

Drei solcher Oefen, jeder zu 8 Retorten, liefern (à Retorte 300 Kilogramm pro Tag) zusammen $300 \times 24 = 7200$ Kilogramm Zinkweiss im Tag. Hätte man keine Verluste, so müssten 100 Kilogramm Zink

$124^1/_2$ Kilogramm Zinkweiss liefern. In Wirklichkeit erhält man nur circa 112 Kilogramm.

Fig. 179 und 180 zeigen eine andere Art von Retorten zur Herstellung des Zinkweiss. Länge des inneren Raumes 1 Meter 6 Centi-



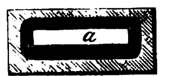


Fig. 179 u. 180.

meter, Breite 32 Centimeter, Höhe 10 Centimeter; Dicke der Retortenwandung am Boden 3 Centimeter, oben 2 Centimeter; Breite der Oeffnung a zum Einfüllen des Zinks und Entweichen der Zinkdämpfe 24 Centimeter, Höhe 4 Centimeter. Zwei solcher Retorten a a liegen immer übereinander, wie aus Fig. 181 ersichtlich und münden in einen gemeinsamen Recipienten, welcher bei b eine kleine Brücke zeigt. Diese letztere bezweckt die Trennung des reinen von dem durch metallisches Zink verunreinigten Zinkweiss. Das letztere schlägt sich schon vor der Brücke bei b nieder und fällt nach b′, während das in den conischen Ansätzen bis d niederfallende reine Product zwischen b und c in den unten befindlichen Recipienten c fällt. Gegenüber den Oeffnungen der Retorten befindet sich eine grosse, gewöhnlich verschlossene Thür aus Eisen, die von solchen Dimensionen ist, dass durch dieselbe schadhaft gewordene Retorten herausgezogen und neue dafür eingesetzt werden können. In dieser grossen Thür ist für jede Retortenmündung noch eine kleinere Thür angebracht, durch welche das Zink eingegeben wird.

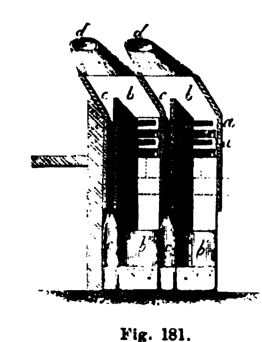


Fig. 181.

Derartige Retorten liegen je 5 paarweise in einer Reihe nebeneinander, also je 10 über einer gemeinsamen Feuerung. Jede Retorte der unteren Etage wird mit circa 40 Kilogramm, die der oberen mit circa 60 Kilogramm Zink auf einmal beschickt. Dabei giebt man das Zink immer schon zu, ehe die vorhergehende Partie vollständig verbrannt ist. In einer Retorte können in 24 Stunden 300—350 Kilogramm Zink verbrannt werden. Auf 100 Kilogramm Zink rechnet man 40 bis 45 Kilogramm Steinkohle.

Fig. 182 zeigt einen Ofen mit den eben beschriebenen Retorten im Verticalschnitt. Das Kühlkammersystem ist im Aufriss zu sehen. A A Aschenfall, darüber der 3 Meter lange Rost, welcher durch b mit Steinkohle beschickt wird. Die Flamme zieht von hier aus in die

Nischen c c c . ., in welchen je zwei Retorten übereinander liegen, wie auf der linken Hälfte der Zeichnung zu sehen ist. Von hier zie-

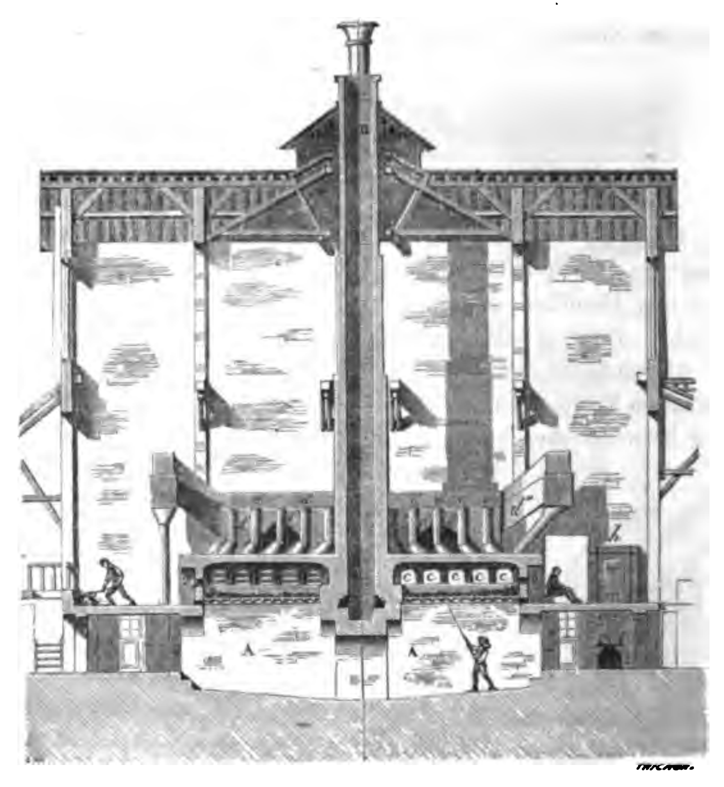


Fig. 182.

hen die Feuergase, nachdem sie beide Retorten umspült haben, durch Feuerkanäle in den gemeinsamen Kamin B ab. Die verbrannten Zinkdämpfe von je zwei Retorten ziehen durch die conischen Röhrenansätze d′ d′ . . . nach einem gemeinsamen Kanal d d aus Eisenblech und von hier durch die aufwärtssteigenden Ansätze in ein System von Röhren, welches aus Fig. 183 ersichtlich ist. A Aschenfall, B′ gemeinsamer Kamin für die zwei verkoppelten Retortenöfen, B Retortenofen, c′ c′ Röhren, durch welche das schwerere Zinkweiss in die darunter befindlichen Recipienten fällt, das leichtere in den gemeinsamen Blechkanal d geleitet wird. Von hier ziehen die Gase mit dem noch suspendirten Zinkweiss durch die heberartig gebogenen Blechröhren d″ d‴ d^4 d^5, welche je an ihren tiefsten Stellen in die Recipienten e e′ e″ e‴ e^4 münden. Diese haben einen trichterförmigen Boden, durch welchen das in den Röhren niedergefallene Zinkweiss gesammelt und durch

Röhrenansätze in unten angebundene Säcke fällt. Man kann je zwei der heberartigen Röhren d'' d''' ... voreinander anbringen und die-

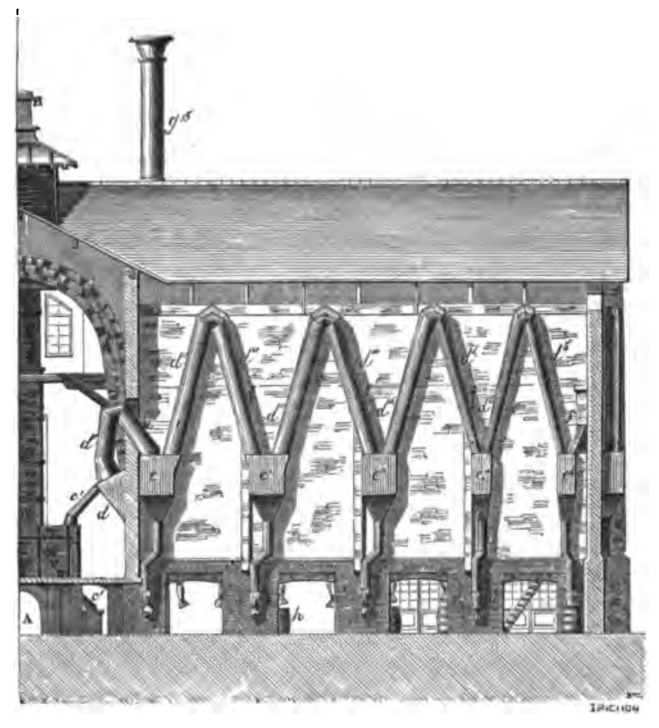


Fig. 183.

selben um das ganze Kammerhaus herumleiten. Aus diesem Röhrensystem, in welchem sich beträchtliche Mengen Zinkweiss absetzen, leitet man die Gase auf der dem Retortenofen entgegengesetzten Seite des Kammerhauses in die Kammern, um darin den letzten Rest des Zinkweiss zu verdichten. Die Einrichtung der Kammern ist aus Fig. 184 leicht ersichtlich. Dieselbe stellt einen verticalen Längsschnitt eines Kammersystems dar, deren sechs (je drei für einen Ofen), wie aus Fig. 185 zu ersehen, nebeneinander liegen. Die in dem Röhrensystem auf 50° abgekühlten Gase treten aus dem Recipienten f in die erste mit Pluche-Leinwand tapezirte Kammer g g^1, welche durch eine nicht ganz bis oben reichende Scheidewand in zwei Theile g und g^1 getheilt ist. Aus der ersten Kammer treten die Gase unten in die erste Abtheilung g^2 der zweiten Kammer, über die Scheidewand hinweg in die zweite Abtheilung g^3 der zweiten Kammer, von da in die dritte Kammer g^4 g^5 u. s. f. bis in die achte. Von hier aus treten sie in ein zweites neben

dem ersten befindliches System ebenfalls von 8 Kammern, von hier in ein drittes ebensolches Kammersystem und aus der achten Kammer

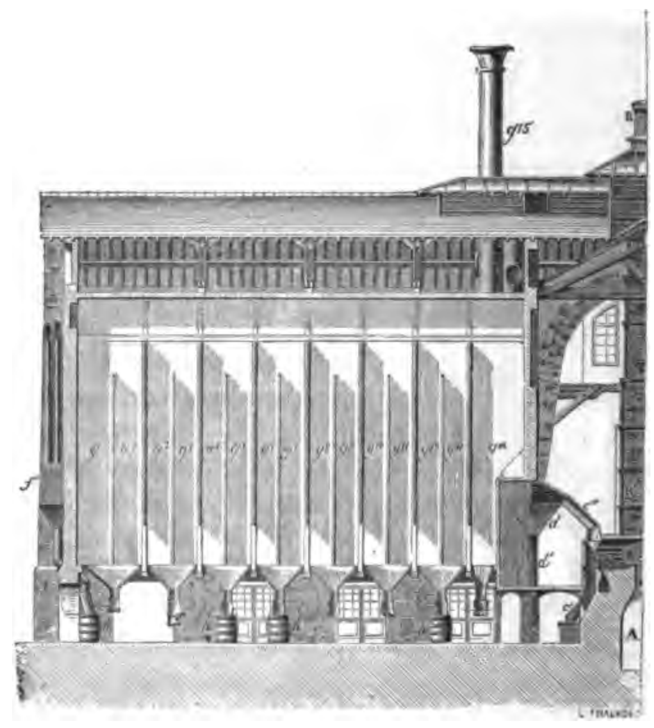


Fig. 184.

des dritten Systems entweichen sie durch ein Metalldrahtgewebe in den gemeinsamen Kamin g^{15}. Jede Kammer endigt in einen Trichter, in welchem das Zinkweiss sich ansammelt und aus welchem es auf Fässer abgezogen wird.

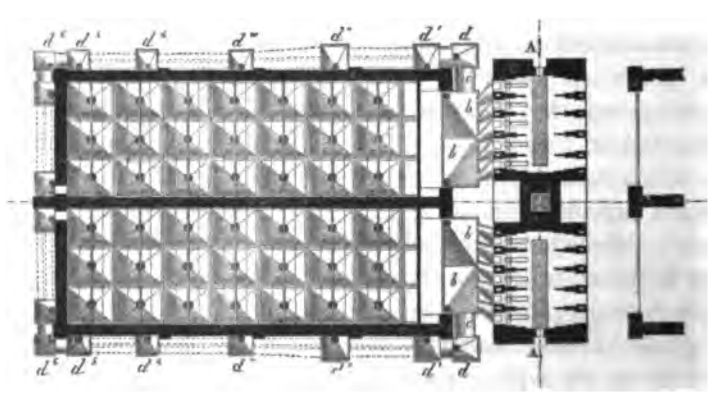


Fig. 185.

Fig. 185 zeigt einen horizontalen Schnitt durch den Retortenofen sammt Kühlröhren und Kammersystem. A A vierfach verkoppelter Retortenofen, b b gemeinsame Recipienten, d d' d'' ... d^6 trichterförmige Recipienten für die heberförmigen Kühlröhren, von deren letztem aus die Gase, gegenüber dem Retortenofen, in die Kammersysteme treten.

Röhren und Kammern zusammengerechnet, durchlaufen die Verbrennungsproducte jedes Ofens zu 10 Retorten einen Raum von 870 Meter Länge. In den 40 Retorten eines vierfach verkoppelten Ofens können innerhalb 24 Stunden zum Mindesten $40 \times 300 = 12{,}000$ Kilogramm pro Jahr (zu 250 Arbeitstagen) demnach mindestens 3 Millionen Kilogramm Zink verbrannt werden.

Als Producte erhält man in diesem Apparat: 1) Zinkstaub, ein Gemisch von Zinkweiss und feinvertheiltem metallischem Zink, das durch einen weiter unten beschriebenen Waschprozess noch gereinigt wird und 2) Zinkweiss, welches jeden Morgen aus den verschiedenen Recipienten herausgenommen wird. Die Producte, die sich in den verschiedenen Recipienten angesammelt haben, sind von verschiedener Nüance. Um ein vollständig gleichmässiges Zinkweiss zu erhalten, werden sie in einem Behälter vereinigt, durcheinandergemischt und erst dann in die Fässer verpackt.

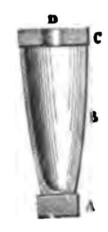


Fig. 186.



Fig. 187.

Zinkweissbereitung zu Grenelle. Dieselbe unterscheidet sich von den oben beschriebenen Verfahren dadurch, dass das Zink nicht in Retorten, sondern in Tiegeln (Fig. 186 und 187) verbrannt wird. B Tiegel aus feuerfestem Thon, obere Weite desselben 10 Centimeter, untere 8 Centimeter; A Untersatz, auf welchem der Tiegel in dem Ofen steht, C Deckel mit der 6 Centimeter weiten Oeffnung D, durch welche das Zink eingetragen wird, resp. die Zinkdämpfe austreten. Fig. 188 und 189 zeigen einen Tiegelofen mit 7 Tiegeln. Der unter dem Roste g befindliche Aschenfall kann vermittelst der Thüre f beliebig geöffnet und verschlossen werden. Letzteren Falls tritt warme


Fig. 188.


Fig. 189.

Luft durch f' unter den Rost. Die Flamme umspült die sieben Tiegel h h und zieht schliesslich durch den Fuchs n in den Kamin ab. Ueber jedem Tiegel befindet sich ein Loch, welches so gross ist, dass durch dasselbe zerbrochene Tiegel herausgenommen und neue dafür eingesetzt werden können. Gewöhnlich ist dasselbe mittelst des Deckels k verschlossen. An einem Theil des Ofens, Fig. 186, b—c, der im Aufriss gezeichnet ist, sind die Eisenblechthüren i i mit den kleinen Oeffnungen j j zu sehen, durch welche der Luftzutritt zur Verbrennung der Zinkdämpfe geregelt wird. Gegenüber der Mündung jedes Tiegels befindet sich eine Oeffnung m, durch welche die Gase mit dem Zinkweiss in das Rohr q r und von da in die Verdichtungskammern geleitet werden. Zwischen m und q befinden sich zwei Vertiefungen o und p, in deren erster sich Zinkstaub, in deren zweiter sich ein unreines Zinkweiss absetzt. Unter dem Rohr q r ist ein Schieber angebracht, durch welchen man das bei q angesammelte Zinkweiss in ein bei v stehendes Gefäss abziehen kann.

Die Gewinnung des Zinkweiss aus Zinkerzen (Galmei, Rothzinkerz, Zinkblende) hat noch keine allgemeine Bedeutung erlangt. Das dabei erhaltene Product ist nicht hinreichend schön weiss, hat vielmehr einen Stich in's Graue. Als Zinkerze eignen sich hauptsächlich diejenigen, welche das Zink als Zinkoxyd enthalten, wie Galmei, Rothzinkerz und Franklinit, weniger die Zinkblende (ZnS). Im Wesentlichen läuft das Princip der verschiedenen Verfahren darauf hinaus, dass man das zerkleinerte Zinkerz in muffelartigen Ofen mit Kohle glüht und die dadurch gebildeten Zinkdämpfe mit Luft zu Zinkweiss verbrennt.

4. Waschen des unreinen Zinkweiss (Zinkstaub).

Das Zinkweiss, welches sich in den ersten Recipienten der Oefen absetzt, ist durch feinvertheiltes metallisches Zink grau gefärbt. Um das letztere von dem Zinkweiss zu scheiden, unterwirft man das Ganze in dem Fig. 190 abgebildeten Apparat einem Schlemmprozess. a ist ein Wasserbehälter, aus welchem man mittelst des Hahns b Wasser in den Kasten c fliessen lassen kann. In letzterem befindet sich das unreine Zinkweiss und wird unter fortwährendem Wasserzufluss mittelst der Krücke d umgerührt. Das in dem Wasser suspendirte Zinkweiss fliesst über eine Scheidewand hinweg und durch das Haarsieb c' in den Kasten e, von da unter e' und über die darauf folgende Scheidewand nach e'', von da nach e^4 u. s. w. bis nach e^8 und von hier endlich durch einen Kanal nach dem grossen Bassin I, in dem sich die letzten Reste des Zinkweiss nach langer Zeit absetzen. Aus e^6 läuft die

Flüssigkeit in den langen Absatzkasten f g, in dessen Boden sich mehrere Löcher befinden, die mittelst Holzspunden verschlossen oder geöff-

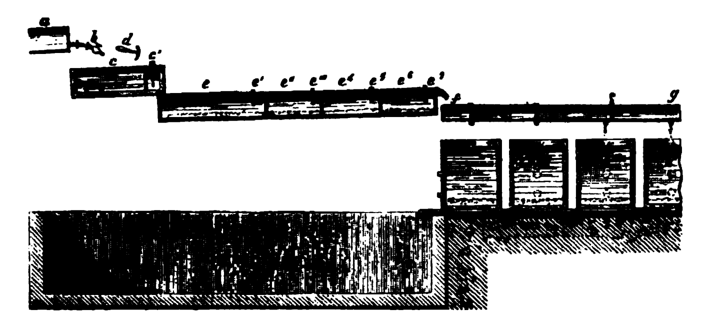


Fig. 190.

net werden können. Unter diesen 8—10 Oeffnungen stehen ebensoviele Kufen h, h', h'', h''', in welche das in dem Kasten abgesetzte Zinkweiss abgelassen werden kann. Hier bleibt es 8 Tage lang stehen, das darüber stehende Wasser wird dann mittelst eigener Spundlöcher abgelassen und das breiförmige Zinkweiss ebenso wie das der Kästen e e'' e^4 e^6 herausgenommen und auf Filter gebracht. Diese Filter bestehen aus Leinwandbeuteln a a a Fig. 191, die auf Holzgestellen befestigt sind. Nachdem das Wasser abgetropft ist, muss das in dem Filter zurückgebliebene steifteigige Zinkweiss möglichst rasch unter Anwendung von Wärme getrocknet werden. Beim langsamen Trocknen nimmt es eine so feste Beschaffenheit an, dass es schwer zu zerkleinern ist.

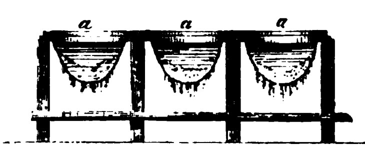


Fig. 191.

Der Trockenapparat ist Fig. 192 und 193 abgebildet, er besteht aus einer 15 Meter langen, 1 Meter breiten und 20 Centimeter tiefen

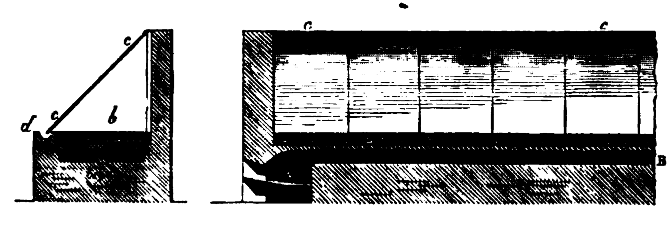


Fig. 192. Fig. 193.

Pfanne b aus Gusseisenplatten, besser aus verzinktem Eisenblech. Dieselbe ruht auf einer dünnen Unterlage aus Backsteinen, unter welcher zwei Feuerzüge B, ausgehend von dem allgemeinen Rost A, hinweg-

laufen. c c sind an Scharniren befestigte Blechdeckel, welche zur Beobachtung des Trockenprozesses, sowie auch zum Umrühren aufgehoben werden können. Das daran sich condensirende Wasser fliesst in den Kanal d ab. Das teigartige Zinkweiss wird auf der Pfanne 8 bis 10 Centimeter hoch ausgebreitet und so lange darauf gelassen, bis es vollkommen staubtrocken ist. Statt directer Feuerung kann auch die aus dem Zinkweissofen abziehende Feuerluft unter die Trockenpfanne geleitet werden. Das getrocknete Zinkweiss wird zerkleinert, durch ein feines Sieb geschlagen und verpackt.

Latry in Grenelle scheidet das metallische Zink in folgender Weise von dem Zinkweiss. Der Zinkstaub wird in einen Kessel mit siedendem Wasser eingetragen. Dabei wird das Zinkweiss in dem Wasser suspendirt erhalten und fliesst mit diesem über einen seitlichen Ausguss in die Absatskästen, während das Zinkpulver sich auch in dem siedenden Wasser zu Boden setzt, also in dem Kessel zurückbleibt. Das abgesetzte Zinkweiss wird wie oben behandelt.

5. Siccativ für Zinkweiss.

Um einen trocknenden Firniss für Bleiweissanstriche zu erhalten, wird Leinöl mit Bleiglätte erhitzt und dasselbe mit dem feinvertheilten Bleiweiss vermischt. Für Zinkweiss eignet sich diese Art von Behandlung des Oels nicht, weil dadurch ein Hauptvortheil des Zinkweiss — in schwefelstoffhaltiger Luft nicht geschwärzt zu werden — in Folge des Bleigehaltes eines derartig präparirten Oeles verloren ginge. Nach dem Vorschlag von Leclaire stellt man desshalb einen trocknenden Oelfirniss durch Erhitzen des Leinöls mit Mangansuperoxyd (Braunstein) her. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Zu 100 Theilen ausgekochten und gereinigten Leinöls werden 5 Theile feingemahlenen Braunsteins gesetzt und das Ganze 10—12 Stunden lang unter häufigem Umrühren so stark erhitzt, dass das Oel nicht ganz zum Sieden kommt. Statt den Braunstein direct zuzusetzen, kann man ihn auch in einem Sack in das erhitzte Leinöl hängen. Von dem auf diese Weise erhaltenen Siccativ werden 3—5 p.C. dem zur Bereitung der Zinkweissfarbe zu verwendenden Oel zugesetzt, im Winter etwas mehr als im Sommer. Der auf dem Boden des betreffenden Kessels oder in dem Sack zurückbleibende Braunstein wird an der Luft ausgebreitet und erhält dadurch die Eigenschaft, das Oel trocknend zu machen in erhöhtem Maasse, so dass demnach ein und dieselbe Menge Braunstein immer wieder von Neuem verwendet werden kann.

Nach Sorel erhält man ein sehr gutes Siccativ durch innige Vermischung von 1 Theil Manganchlorür, welches mittelst Blutlaugensalz

vollständig von Eisen befreit wurde, mit 19 Theilen Zinkoxyd oder schwefelsaurem Baryt. 2 Theile dieses Gemisches, zu 100 Theilen Zinkweiss gesetzt, reichen hin um die daraus bereitete Oelfarbe leicht trocknend (in 36 Stunden) zu machen.

Die Société anonyme der Vieille-Montagne verwendet folgendes Siccativ:

Zinkweiss	980,00 Theile.
Schwefelsaures Manganoxydul .	6,66 „
Essigsaures „ „ .	6,66 „
Schwefelsaures Zinkoxyd . .	6,66 „

Diese Materialien werden in feingepulvertem Zustand innig miteinander gemischt und 2 Theile des Gemisches zu 100 Theilen Zinkweiss gesetzt.

Das Siccativ von Barruel besteht aus 94—95 p.C. Zinkweiss und 5—6 p.C. borsaurem Manganoxydul; das von Rochaz für glänzende Farbe: 20 Theile Zinkweiss, 6 Theile Fichtenharz, 2 Theile Terpentin und 1 Theil Leinölfirniss; für matte Farbe: 20 Theile Zinkweiss, 3 Theile Burgunderharz und 1 Theil Leinölfirniss.

6. Herstellung der Zinkweiss-Oelfarben.

Zur Herstellung einer Zinkweisspaste verwendet man auf 100 Theile Zinkweiss 48 Theile Leinöl und 4,8 Theile des Siccativs; zur Herstellung einer fertigen Malerfarbe: 100 Theile Zinkweiss, 76 Theile Leinöl, 4,8 Theile Siccativ und 8 Theile Terpentinöl. 1 Kilogramm dieses Zinkweiss deckt beim ersten Anstrich 10 Quadratmeter, beim zweiten und dritten 16 Quadratmeter.

Wenn die zu bestreichende Fläche die Farbe stark einsaugt, wie z. B. der gewöhnliche Gyps, erhöht man die Oelmenge für die ersten Anstriche bis um das Dreifache. Eine zu starke Vermehrung der Menge des Terpentinöls ist schon wegen der langsamen Verdunstung und des unangenehmen Geruchs, sowie wegen der eintretenden Verharzung nicht zu empfehlen; dann aber lässt eine unter Zusatz von zu viel Terpentinöl bereitete Oelfarbe das Zinkweiss auch so pulverförmig zurück, dass es nicht mehr haftet. Statt Terpentinöl kann auch Benzin genommen werden.

So wie die Bleiweiss-Oelfarbe kann auch die des Zinkweiss dadurch hergestellt werden, dass man das Zinkweiss mit Wasser zu einem feinen Brei vermischt und diesen mit dem Oel durchknetet. Es scheidet sich die Oelfarbe auf dem Boden ab, so dass das Wasser abgezogen werden kann.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Gewichtsmengen verschiedener Farbstoffe, die zur Herstellung bestimmter Zinkweissfarben auf 100 Theile Zinkweiss zu nehmen sind.

Azurblau . .	1	Theil	Indigo.
Perlgrau . .	1	„	Holzkohle.
Schiefergrau .	100	„	Zinkstaub.
Strohgelb . .	2,5	„	chroms. Zinkoxyd oder chroms. Bleioxyd.
Chamois . .	3	„	gelber Ocker und 3 Theile Zinnober.
Citronengelb .	2,5	„	Chromgelb und 2,5 Theile Berlinerblau.
Goldgelb . .	10	„	Chromgelb.
Wassergrün .	8	„	Berlinerblau.
Grasgrün . .	100	„	Chromgelb und 8 Theile Berlinerblau.
Olivengrün .	50	„	gelber Ocker und 12 Theile Schwarz.
Broncegrün .	Chromgelb mit 6 Thln. Berlinerblau u. 6 Thln. Schwarz.		

Als Schwarz werden Elfenbeinschwarz, gewöhnliches Beinschwarz, Kienruss, Manganoxyd etc. verwendet.

7. Anwendung.

Das Zinkweiss kann überall da verwendet werden, wo Bleiweiss zur Anwendung kommt (siehe S. 728) und seine Anwendung empfiehlt sich statt Bleiweiss besonders an solchen Orten, wo Schwefelwasserstoff in die Luft tritt, weil dadurch das Bleiweiss geschwärzt wird. Ausser dieser Anwendung des Zinkweiss zum Färben von Zeugen, Papier, Tapeten, Karten etc., sowie als Anstreichfarbe von Holz, Stein, Gyps etc., hat es in neuerer Zeit auch noch andere Verwendungen gefunden. So, mit Chlorzink gemischt, zur Herstellung eines leicht erhärtenden Zahnkittes, zum Poliren optischer Gläser, zum Entfärben des Glases, zur Herstellung künstlichen Meerschaums (1 Theil Zinkweiss, 6 Theile Magnesia usta und Casein-Ammoniak), zum Bedrucken von lockeren Geweben, um ihnen das Aussehen von Spitzen oder Stickereien zu geben (5 Kilogramm Zinkweiss, 2 Kilogramm trockenes Eiweiss, 2 Liter Dextrinsyrup, 2 Liter Wasser) etc. etc.

Neuerdings wird vielfach statt Zinkweiss das Blanc fix (siehe S. 716) verwendet, namentlich lässt sich das Blanc fix ebensogut in schwefelwasserstoffhaltiger Luft verwenden, da es sich darin nicht schwärzt.

8. Basisches Chlorzink-Weiss.

Man erhält eine Zinkweissfarbe, die ohne Zusatz von Leinöl für Eisen- und Holzanstriche, sowie auf Leinwand angewendet werden kann, nach der folgenden Methode. Man löst Zinkabfälle in Salzsäure, verkocht die überschüssige Säure soweit, dass sich keine sauren Dämpfe mehr entwickeln und die durch Leinwandbeutel filtrirte und erkaltete Flüssigkeit 58° B. zeigt. Von dieser Chlorzinklösung werden 4 Liter zu 10 Liter einer Lösung von kohlensaurem Natron gesetzt, die in 100

Liter 2 Kilogramm kohlensaures Natron enthält und in das erhaltene Gemisch Zinkweiss eingetragen, bis die Farbe richtige Consistenz angenommen hat. Man bewahrt am besten die betreffenden Lösungen getrennt auf und vermischt sie erst im Moment ihrer Verwendung.

Statt Chlorzinklösung kann auch eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, die man als Nebenproduct von der Wasserstoffbereitung erhält, verwendet werden, nur muss die freie Säure mit Zink vollkommen abgestumpft sein, auch setzt man dieser Lösung Borax zu. Auf 1 Liter der Zinklösung von 40° B. nimmt man 6 Grms. Borax.

Die nach der angegebenen Methode erhaltene Farbe ist mattweiss, deckt und haftet ebensogut als Zinkweiss-Oelfarbe, ist vollkommen geruchlos und kostet nur die Hälfte des Zinkweiss.

Berichtigung.

Seite 642 und 643 muss es statt Fig. 168 u. 169 — Fig. 170 u. 171 heissen.

